



IFW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80691

Hajime NAKAO, *et al.*

Appln. No.: 10/809,389

Group Art Unit: not yet assigned

Confirmation No.: not yet assigned

Examiner: not yet assigned

Filed: March 26, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION

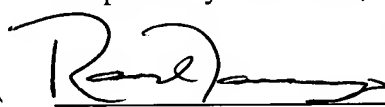
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197
REG. NO. 47,125

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-089021

Date: MAY 27 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 9 0 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 9 0 2 1]

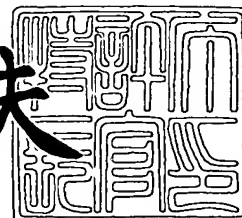
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043926

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 中尾 元

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 百田 淳

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

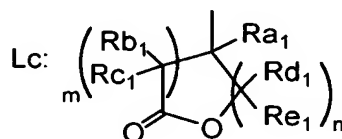
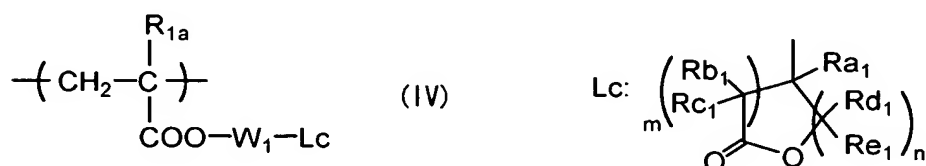
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 少なくとも一つのアクリル酸エステル誘導体の繰り返し単位を含有し、一般式 (I V) で表される繰り返し単位と一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位とから選ばれる少なくとも一つ、及び、一般式 (A I I) で表される繰り返し単位を含有する、ガラス転移温度が 70 ~ 150℃である酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、乳酸アルキル及び直鎖ケトンから選ばれる少なくとも一つと環状ケトンを含有する混合溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】

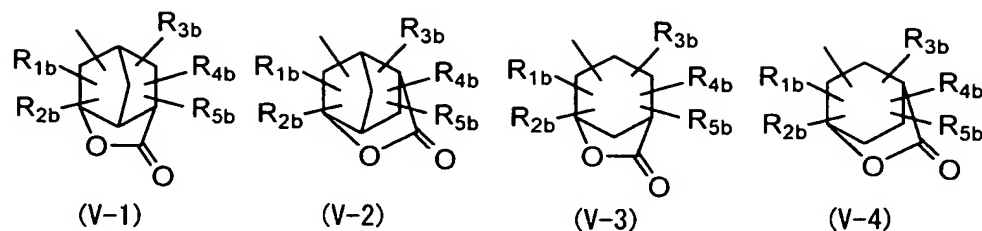


一般式 (IV) において、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。

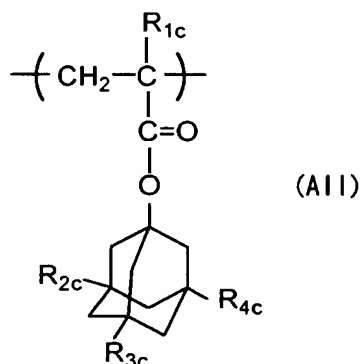
Ra_1 , Rb_1 , Rc_1 , Rd_1 及び Re_1 は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 m 及び n は、各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m+n=2 \sim 6$ である。

【化 2】



一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【化 3】



一般式 (AII) において、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 R_{2c} ~ R_{4c} のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【請求項 2】 樹脂 (A) を構成する繰り返し単位の 10 ~ 90 モル% がアクリル酸エステルモノマーに由来することを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 3】 樹脂 (A) を構成する繰り返し単位の 50 ~ 75 モル% がアクリル酸エステルモノマーに由来することを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】 化合物 (B) がトリフェニルスルホニウム塩であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【請求項 5】化合物 (B) がフェナシルスルホニウム塩であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは 250 nm 以下の遠紫外線などの露光光源、および電子線などによる照射源とする場合に好適なポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】

KrF エキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として 248 nm 領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0004】

一方、更なる短波長の光源、例えば ArF エキシマレーザー (193 nm) を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に 193 nm 領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

【0005】

このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有する ArF エキシマレーザー用レジストが開発されてきている。

特許文献 1 (特開平 10-254139 号) には、放射線に対する透明性、ド

ライエッチング耐性、膜厚均一性、基板密着性、感度、解像度、現像性等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供すべく、直鎖状ケトンと、環状ケトン、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートおよび2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルの群から選ばれる少なくとも1種との混合物からなる溶剤の使用を記載している。

特許文献2（特開2002-229192号）は、遠紫外線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等に優れる感放射線性樹脂組成物を提供すべく、感放射線性酸発生剤として、環状スルホニウム構造とベンゼン環又はナフタレン環を有する特定の化合物の使用を提案している。

特許文献3（特開2001-142212号）は、感度、解像度、基板との密着性、パターンのエッジラフネスを改良したレジスト組成物として、脂環構造を有する特定の樹脂とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの特定の溶剤を含有する組成物を開示している。

【0006】

このように種々のレジストが提案されているが、ラインエッジラフネスや、孤立ライン、密集ライン、孤立トレンチの共通デフォーカスラチチュードについて更なる性能向上が望まれていた。

ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹（±数十nm程度）に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させてしまう。パターンサイズの微細化に伴い、ラインエッジラフネスの改善の要求が高まってきている。

デフォーカスラチチュードとは、露光時の焦点のずれの許容度であり、焦点がある程度変動しても、同一サイズのパターンが得られことが望まれる。孤立ライン、密集ライン、孤立トレンチの共通デフォーカスラチチュードとは、その異なる3種類の微細パターンについて同時に許容することができる焦点のずれであり、それぞれ単独のものとは異なる。すなわち、これまでに開示されているレジス

ト組成物では上述したパターンの一つもしくは二つについて性能向上させることができるが、三つのパターンを同時に許容できる焦点のずれを拡大することは困難であり、孤立ライン、密集ライン、孤立トレンチの共通デフォーカスラチチュードを向上させることが望まれていた。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-254139号公報

【特許文献2】

特開2002-229192号公報

【特許文献3】

特開2001-142212号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、微細パターンの形成においても、ラインエッジラフネスが小さく、疎又は密パターン、ライン又はトレンチパターンなど種々のパターンにおいてもデフォーカスラチチュードが広いポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記構成のポジ型レジスト組成物であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0010】

(1) (A) 少なくとも一つのアクリル酸エステル誘導体の繰り返し単位を含有し、一般式 (IV) で表される繰り返し単位と一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位とから選ばれる少なくとも一つ、及び、一般式 (AII) で表される繰り返し単位を含有する、ガラス転移温度が70~150℃である酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

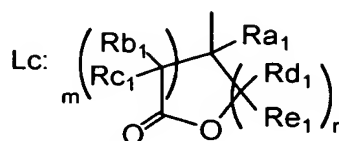
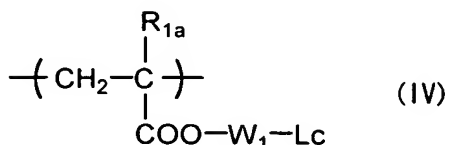
(C) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、乳酸アル

キル及び直鎖ケトンから選ばれる少なくとも一つと環状ケトンを含む有機溶剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 1 】

【化 4】



【0 0 1 2】

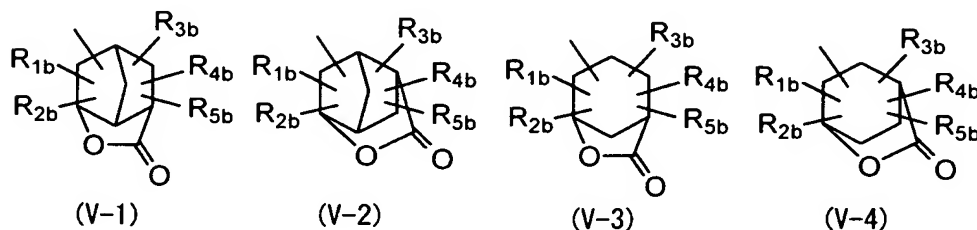
一般式 (IV) において、R_{1a}は、水素原子又はメチル基を表す。

W₁は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R a₁, R b₁, R c₁, R d₁及びR e₁は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m及びnは、各々独立に0～3の整数を表し、m+n=2～6である。

【0 0 1 3】

【化5】

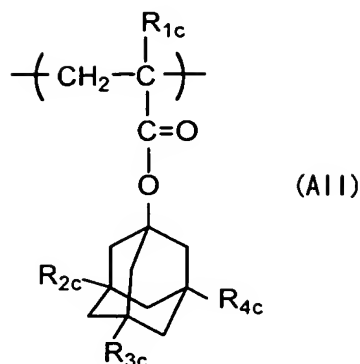


【 0 0 1 4 】

一般式(V-1)~(V-4)において、R_{1b}~R_{5b}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R_{1b}~R_{5b}の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【 0 0 1 5 】

【化 6】



【0016】

一般式 (AII) において、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

【0017】

(2) 樹脂 (A) を構成する繰り返し単位の 10～90 モル% がアクリル酸エステルモノマーに由来することを特徴とする上記 (1) に記載のレジスト組成物。

【0018】

(3) 樹脂 (A) を構成する繰り返し単位の 50～75 モル% がアクリル酸エステルモノマーに由来することを特徴とする上記 (1) に記載のレジスト組成物。

【0019】

(4) 化合物 (B) がトリフェニルスルホニウム塩であることを特徴とする上記 (1)～(3) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0020】

(5) 化合物 (B) がフェナシルスルホニウム塩であることを特徴とする上記 (1)～(3) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0021】

更に好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

(6) 有機溶剤 (C) が環状ケトンを全有機溶剤の 20～70 質量% 含有することを特徴とする上記 (1)～(5) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0022】

(7) 有機溶剤 (C) が環状ケトンを全有機溶剤の 30～60 質量%含有することを特徴とする上記 (1)～(5) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0023】

(8) 樹脂 (A) が、1-アダマンチル-1-アルキル基によって保護されたアルカリ可溶性基を有することを特徴とする上記 (1)～(7) のいずれかに記載のレジスト組成物。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0025】

〔1〕酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (A 成分)

樹脂 (A) は、少なくとも一つのアクリル酸エステル誘導体の繰り返し単位を含有し、一般式 (I V) で表される繰り返し単位と一般式 (V-1)～(V-4) で表される基を有する繰り返し単位とから選ばれる少なくとも一つ、及び、一般式 (A I I) で表される繰り返し単位を含有する、ガラス転移温度が 70～150℃である酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂 (酸分解性樹脂) である。

尚、樹脂 (A) は、少なくとも一つのアクリル酸エステル誘導体に由来する繰り返し単位を含有するかぎり、メタアクリル酸エステル誘導体に由来する繰り返し単位を含有していてもよいものである。尚、本発明においては、アクリル酸エステル誘導体に由来する繰り返し単位は、アクリル酸自体から誘導される繰り返し単位をも包含するものである。

【0026】

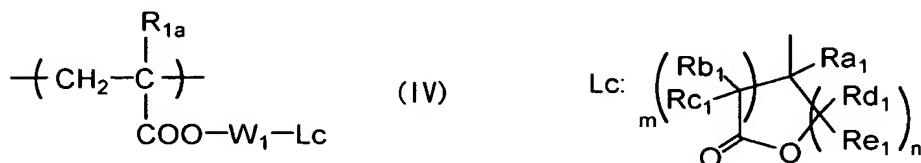
樹脂 (A) が含有するアクリル酸エステル誘導体に由来する繰り返し単位は、樹脂 (A) を構成するいかなる繰り返し単位であってもよく、一般式 (I V) で表される繰り返し単位、一般式 (V-1)～(V-4) で表される基を有する繰り返し単位、一般式 (A I I) で表される繰り返し単位であってもよい。

【0027】

樹脂 (A) は、下記一般式 (IV) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する。

【0028】

【化7】



【0029】

一般式 (IV) 中、 R_{1a} は、水素原子又はメチル基を表す。

W_1 は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

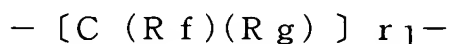
R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 及び R_{e1} は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は、2以上6以下である。

【0030】

R_{a1} ～ R_{e1} の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等を挙げることができる。

【0031】

一般式 (IV) において、 W_1 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_f 、 R_g は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基

、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r_1 は1～10の整数である。

【0032】

上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。

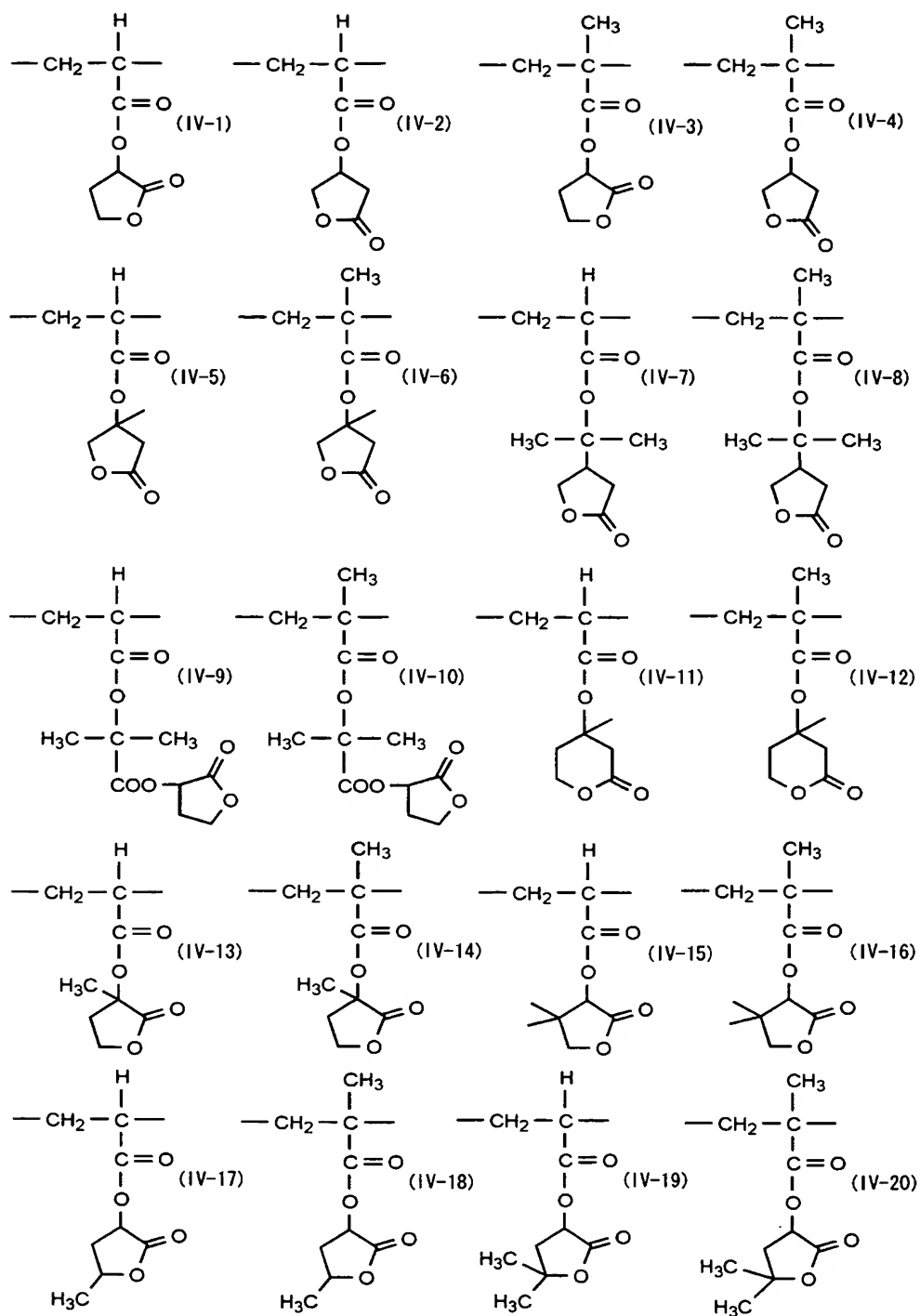
ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0033】

以下、一般式(IV)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

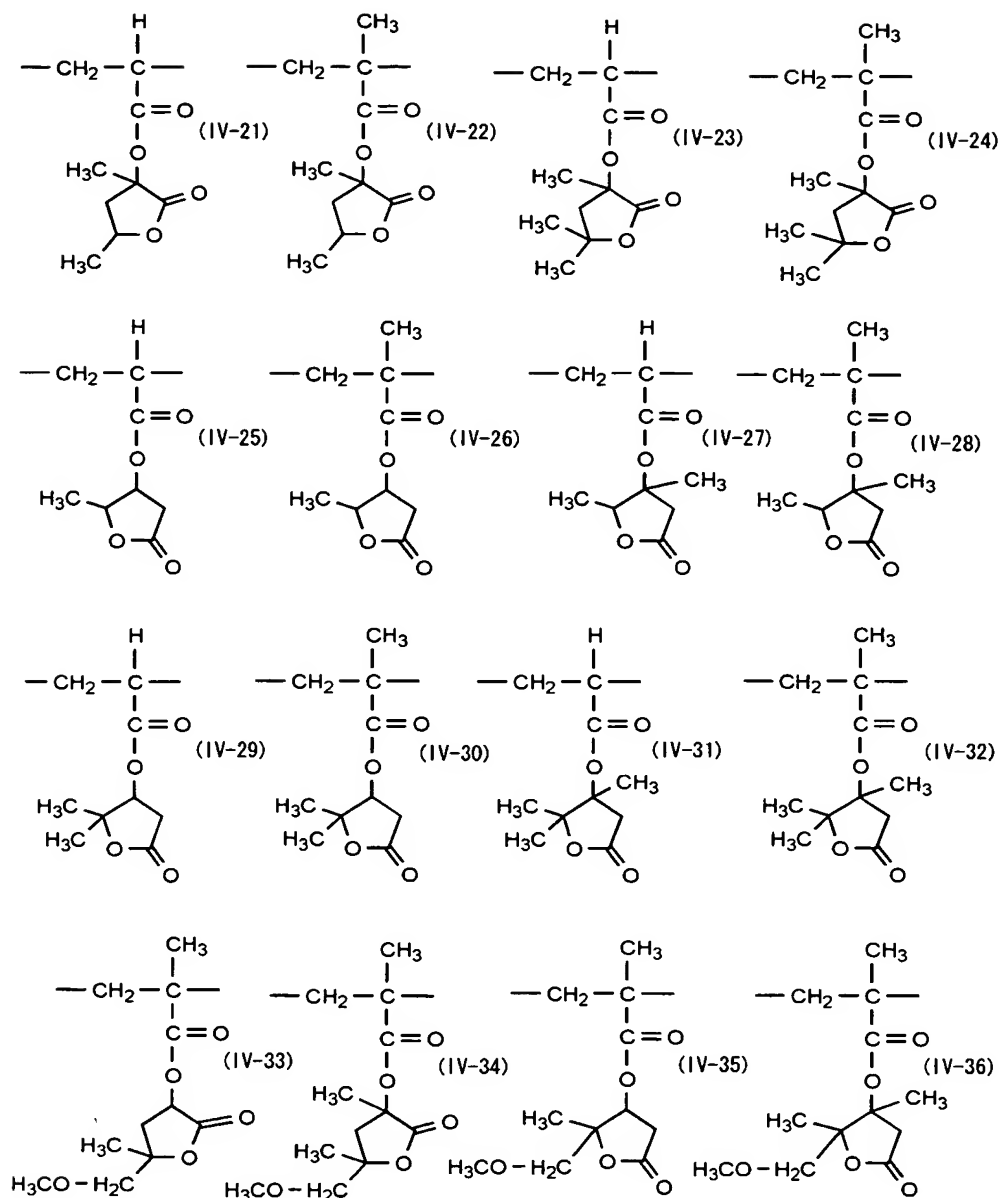
【0034】

【化 8】



【0035】

【化 9】



【0036】

上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV-17) ~ (IV-36) が好ましい。

更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

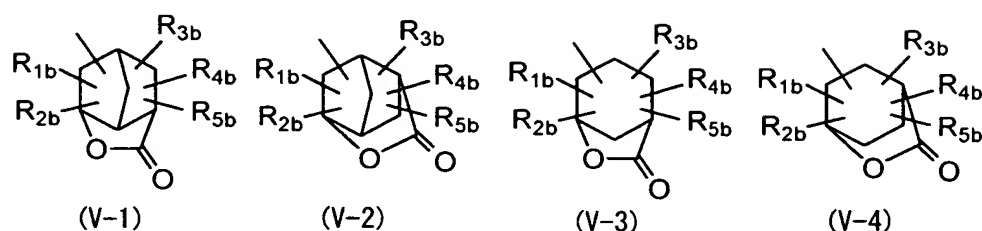
【0037】

また、樹脂 (A) は、下記一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表され

る基を有する繰り返し単位を含有する。

【0038】

【化10】



【0039】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0040】

一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基は、各々、置換基を有するものも包含する。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有するものも含む。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 8 個のものが好ましい。

$R_{1b} \sim R_{5b}$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のものが好ましい。

また、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環

等の 3～8 員環が挙げられる。

なお、一般式 (V-1) ～ (V-4) における $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0041】

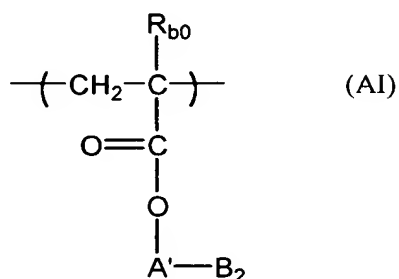
また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1～4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2～5 のアシル基、炭素数 2～5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0042】

一般式 (V-1) ～ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0043】

【化 11】



【0044】

一般式 (A I) 中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ～ (V-4) における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

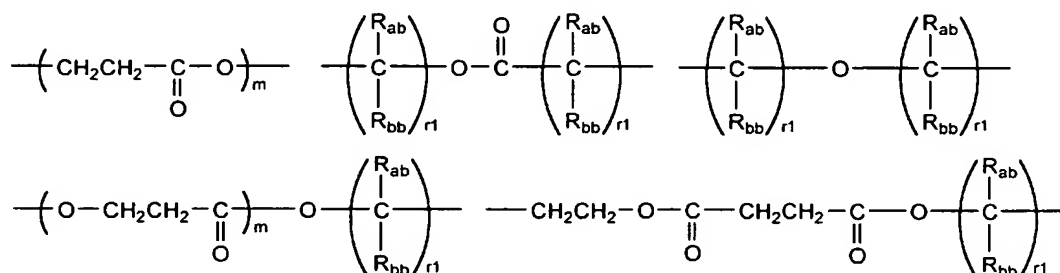
R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

B₂は、一般式 (V-1) ~ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。A' において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0045】

【化12】



【0046】

上記式において、R_{ab}、R_{bb}は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基を挙げることができる。

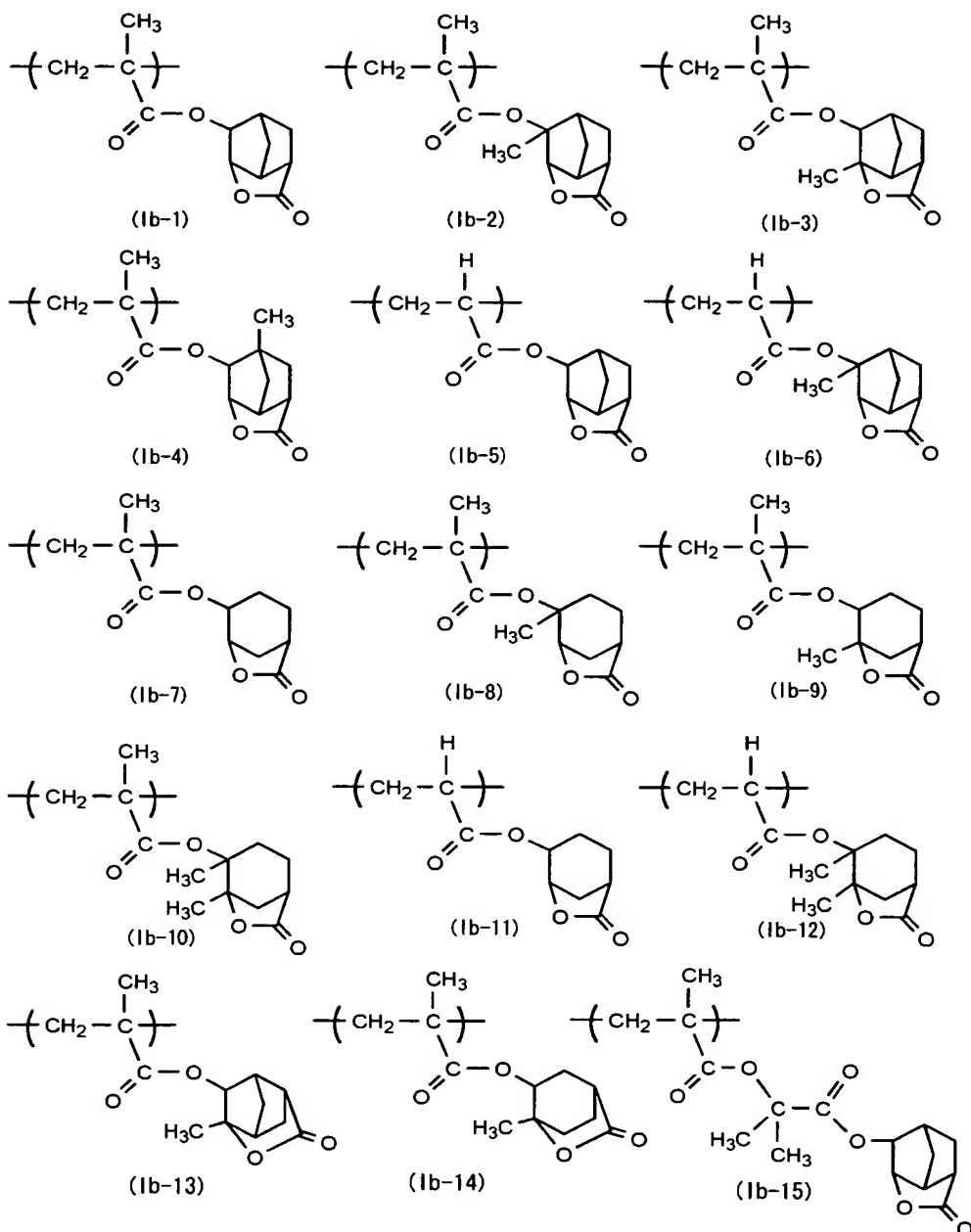
アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、碘素原子等を挙げることができる。r₁は1~10の整数、好ましくは1~4の整数を表す。mは1~3の整数、好ましくは1又は2を表す。

【0047】

以下に、一般式 (A I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

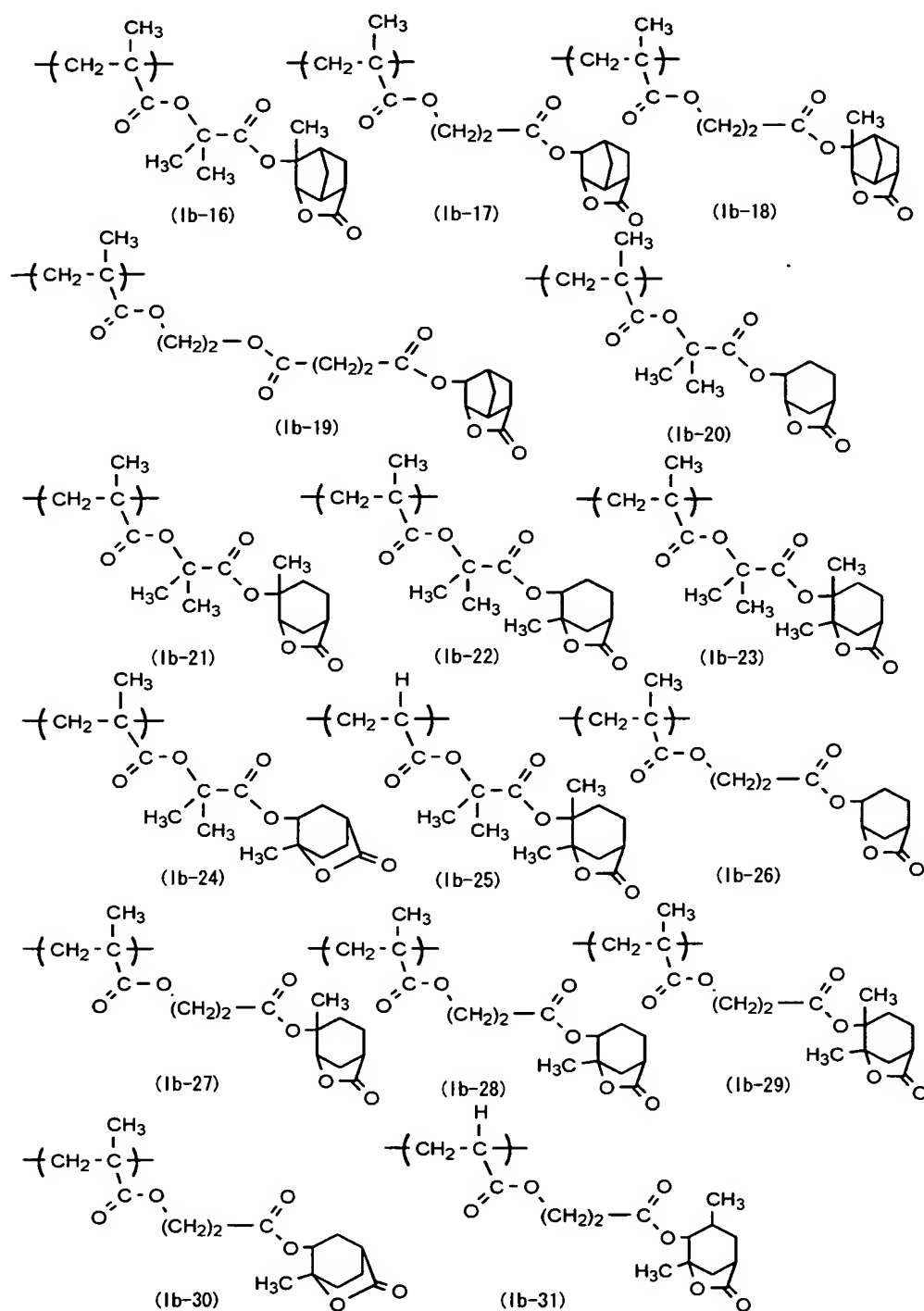
【0048】

【化13】



【0049】

【化 14】

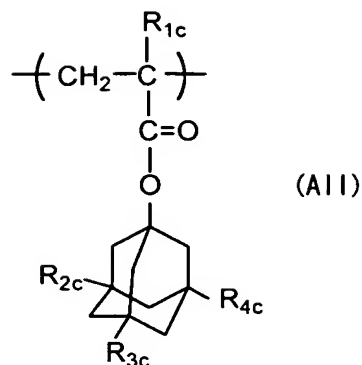


【0050】

樹脂 (A) は、更に下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位を含有する。

【0051】

【化 15】



【0052】

一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうち少なくとも 1 つは水酸基を表す。

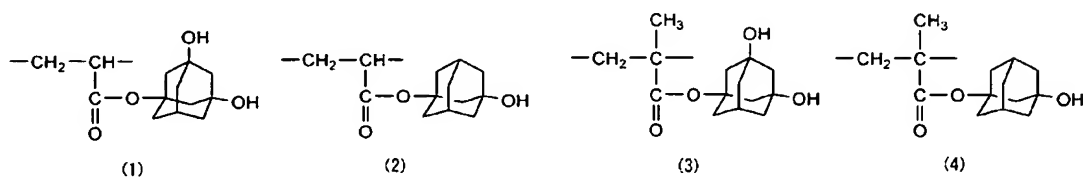
$\text{R}_{2c} \sim \text{R}_{4c}$ のうちの二つが水酸基であることが好ましい。

【0053】

以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

【化 16】



【0055】

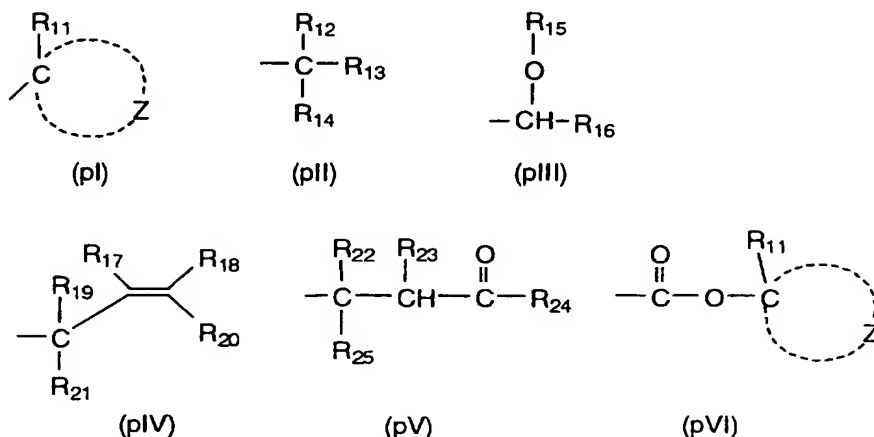
樹脂 (A) は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂 (以下、「酸分解性樹脂」ともいう) であり、アルカリ現像液に対して不溶性或いは難溶性であり、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる基 (酸分解性基) を有する繰り返し単位を含有する。

樹脂 (A) は、特に、酸分解性基として下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI)

で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【0056】

【化17】



【0057】

式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基又は*sec*-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

$R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

$R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

$R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{23} と R_{24} は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0058】

一般式 (pI) ～ (pVI) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基として

は、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

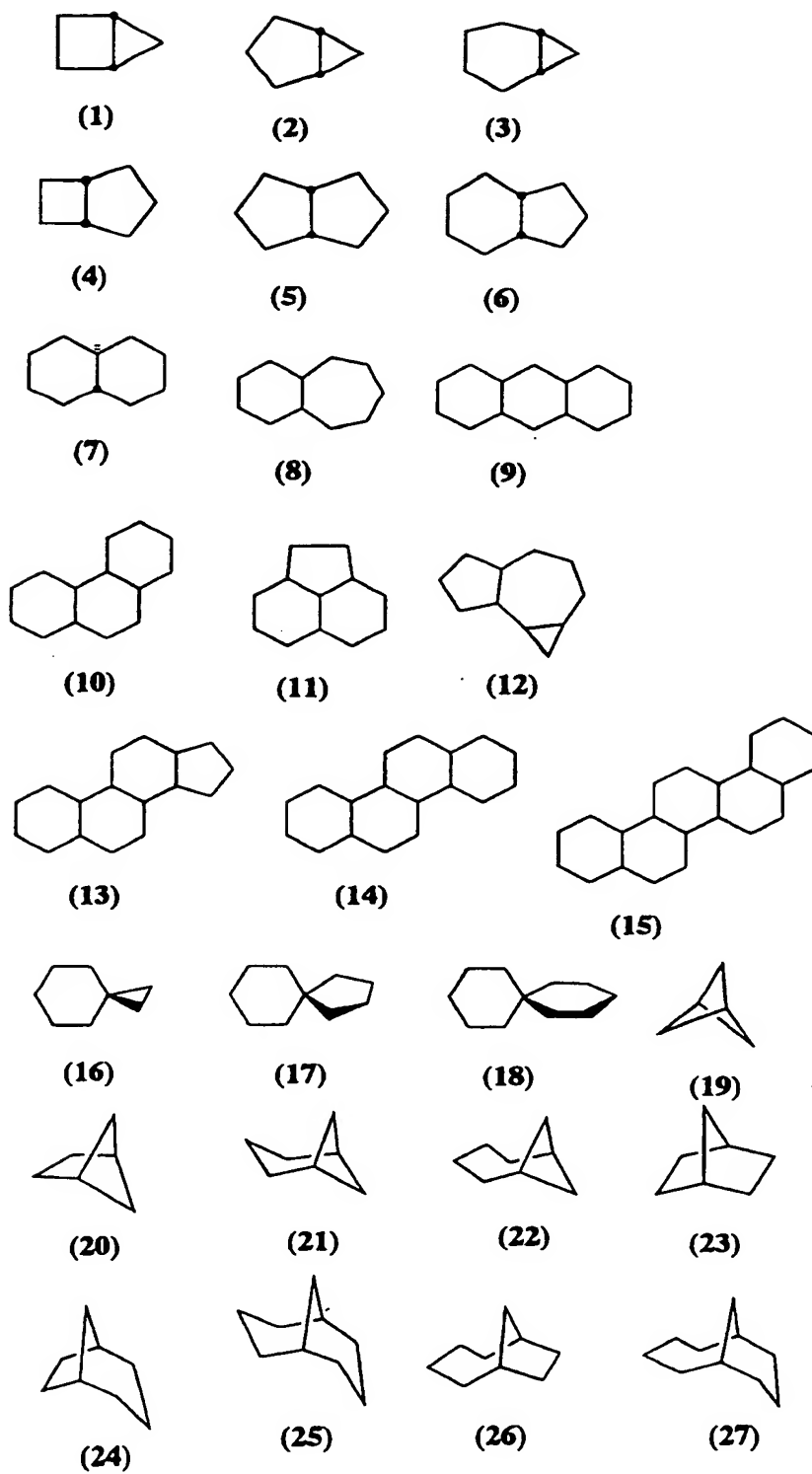
【0059】

R₁₁～R₂₅における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

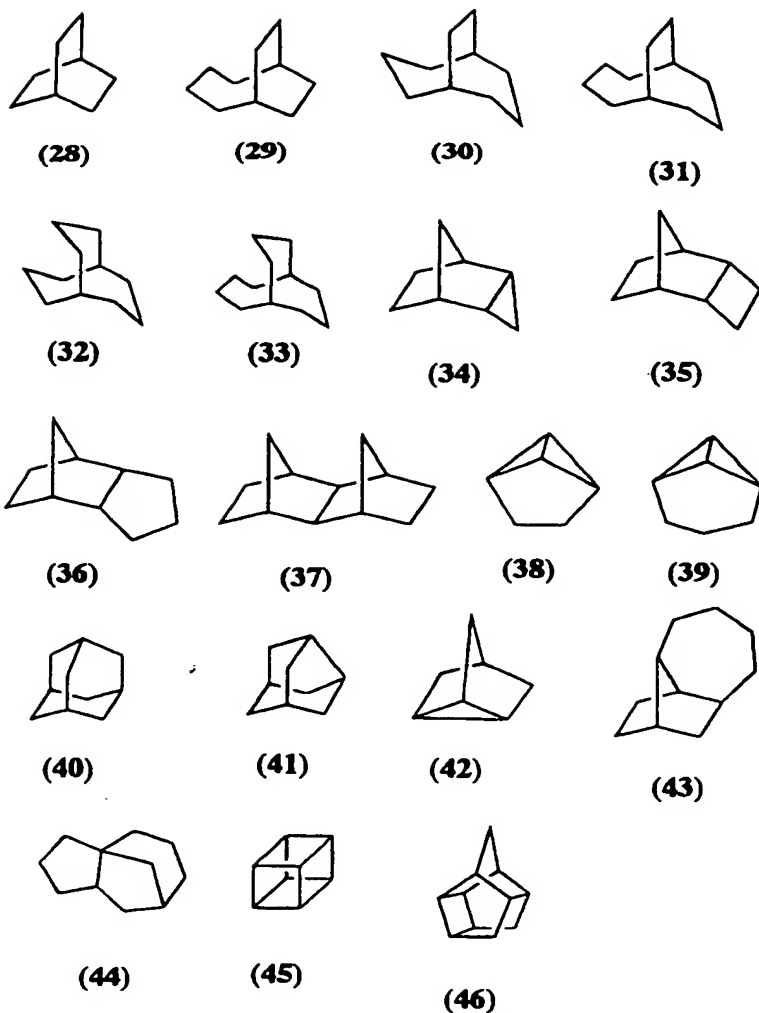
【0060】

【化18】



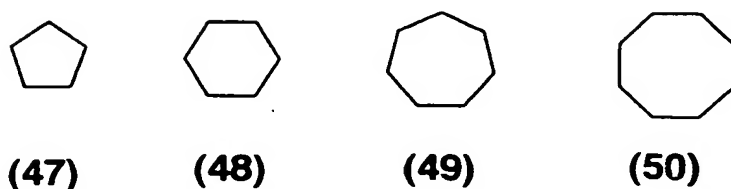
【0061】

【化19】



【0062】

【化20】



【0063】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

ル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0064】

これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0065】

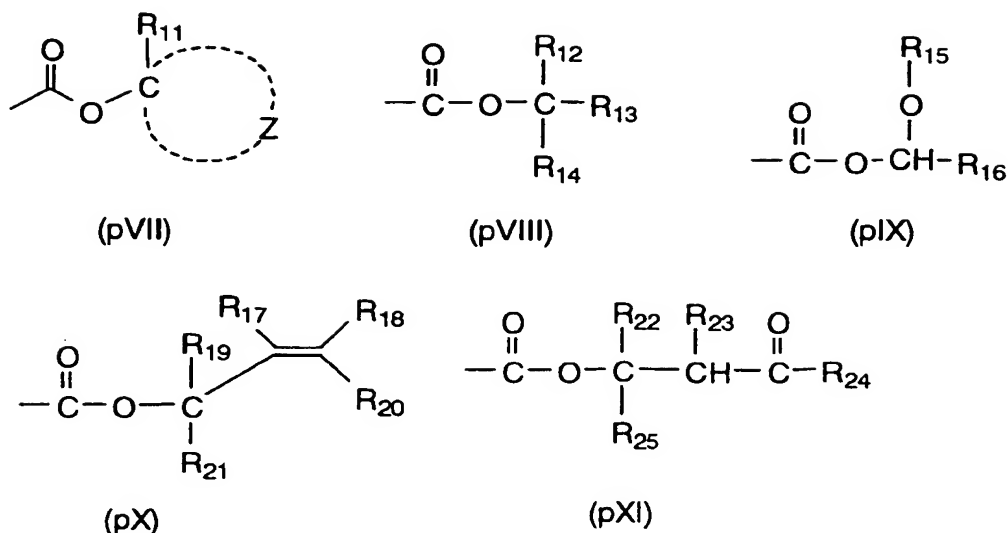
上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。

上記樹脂における一般式 (p I) ～ (p V I) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基（酸分解性基）としては、好ましくは下記一般式 (p V I I) ～ (p X I) で表される基が挙げられる。

【0066】

【化 2 1】



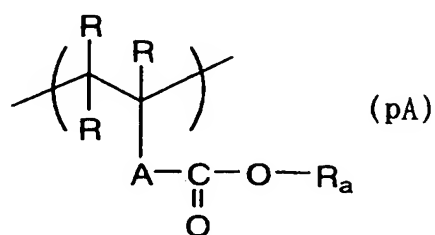
【0067】

ここで、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{25}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。

上記樹脂において、一般式 (pI) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

【0068】

【化 2 2】



【0069】

ここで、 R は、水素原子、ハロゲン原子又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なっているもよい。

A は、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、

又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

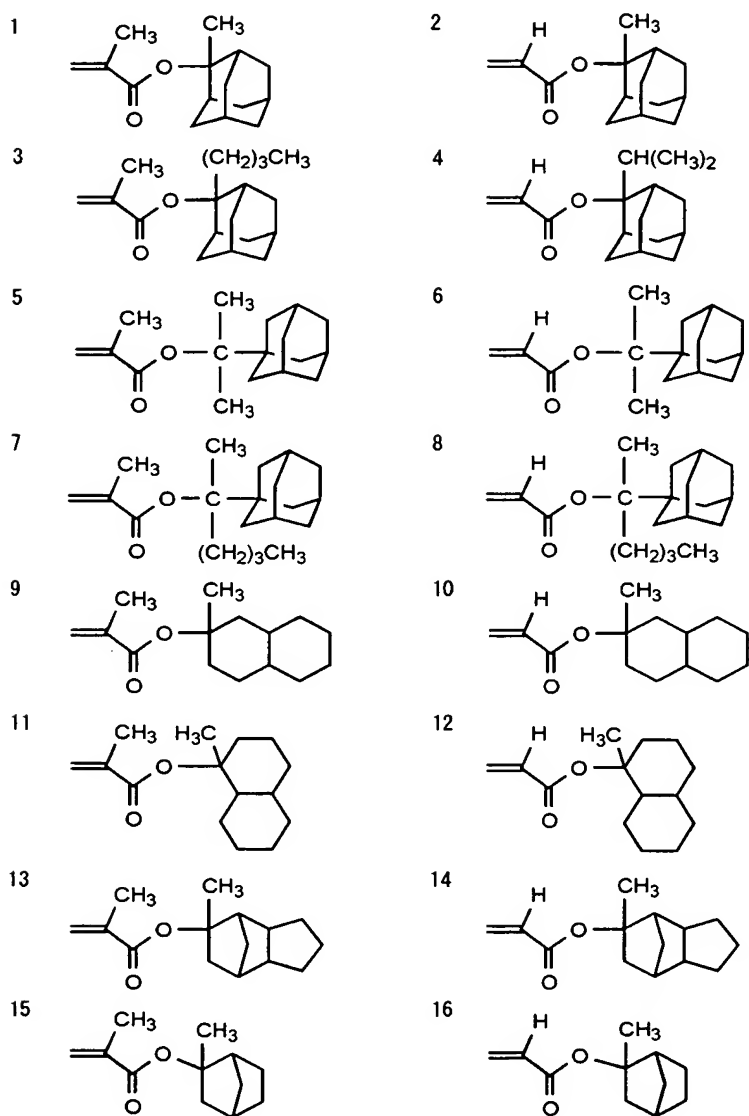
R a は、上記式 (p I) ~ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0070】

以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

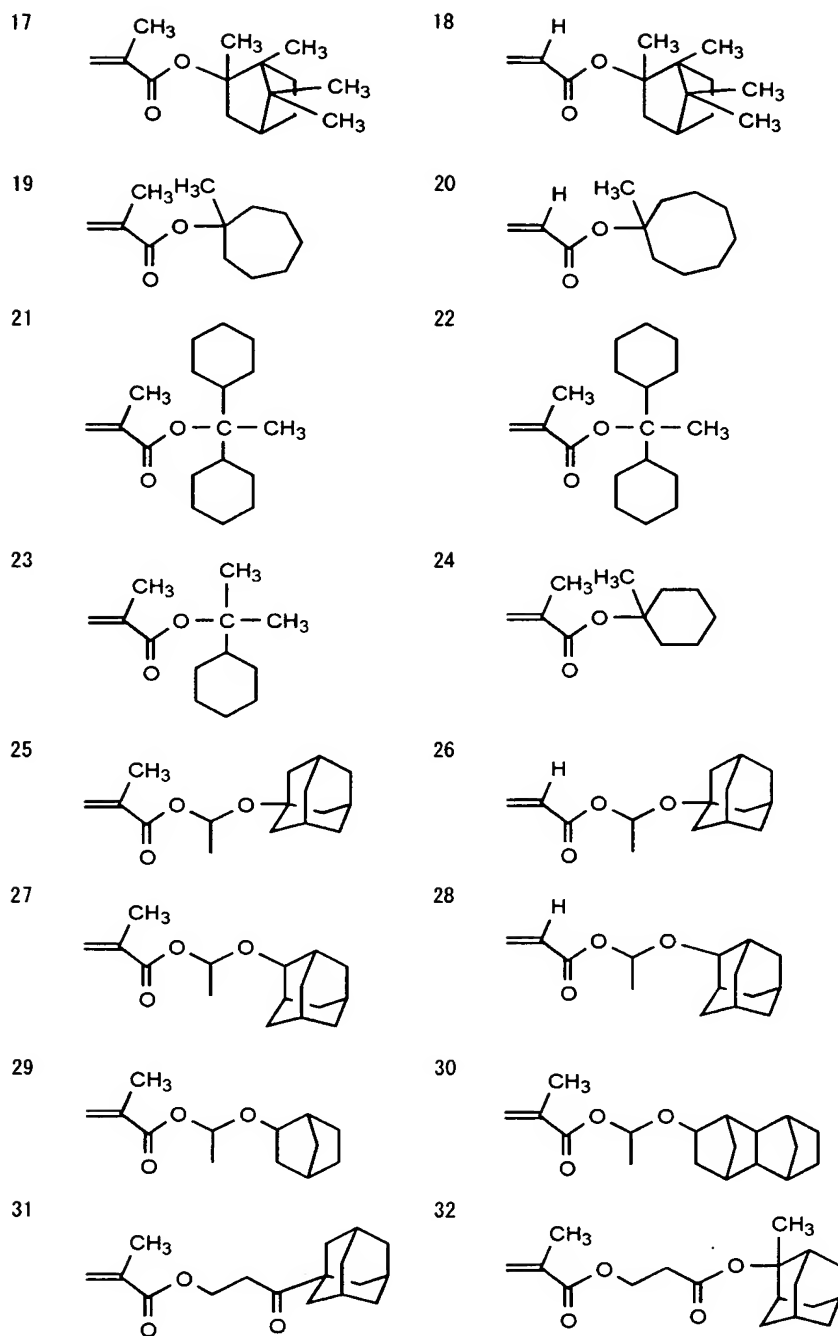
【0071】

【化23】



【0072】

【化 24】



【0073】

本発明においては、特に樹脂（A）が2-アルキル-2-アダマンチル基又は1-アダマンチル-1-アルキル基によって保護されたアルカリ可溶性基を有することが好ましく、1-アダマンチル-1-アルキル基によって保護されたアル

カリ可溶性基を有することががより好ましい。

【0074】

樹脂 (A) は、酸分解性基を、前記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造として有してもよいし、後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも 1 種の繰り返し単位中に有してもよい。

【0075】

酸分解性基の構造としては、上述した一般式 (p I) ~ (p VI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基 (酸分解性基) に加えて、例えば、 $-C(=O)-X_1-R_0$ で表されるものを挙げることができる。

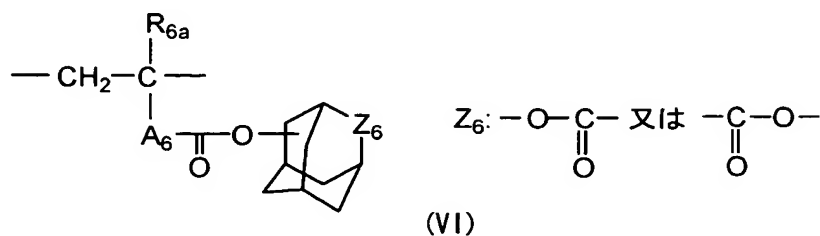
式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の 3 級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の 1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NH SO_2-$ 又は $-NH SO_2 NH-$ を表す。

【0076】

また、樹脂 (A) は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

【0077】

【化 25】



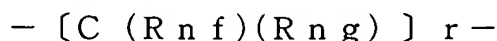
【0078】

一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

R_{6a} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0079】

一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1～10の整数である。

一般式 (VI) において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0080】

Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基($-CONHSO_2CH_3$ 等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ

基（好ましくは炭素数 1～4）等で置換されていてもよい。

【0081】

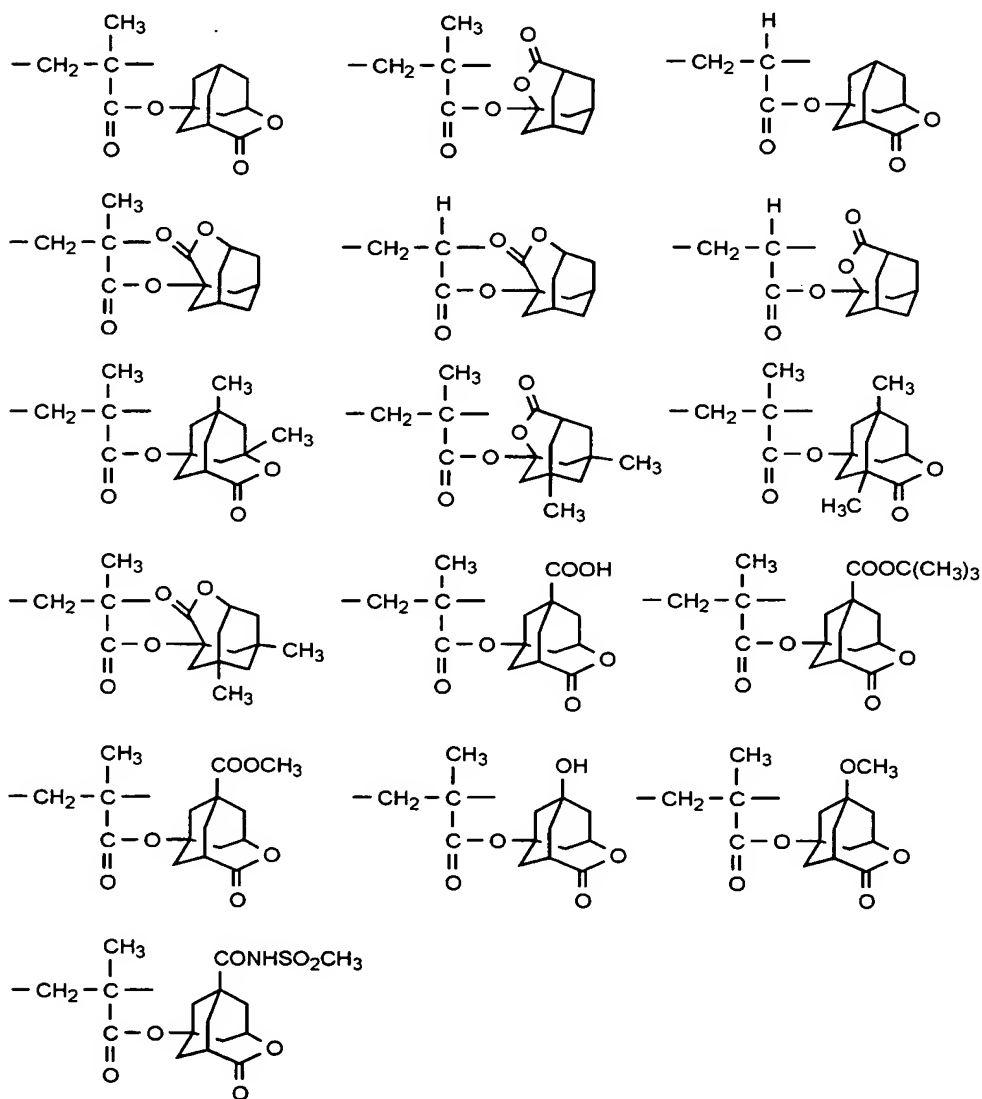
一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

【0082】

以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

【化 26】



【0084】

樹脂（A）は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0085】

このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、樹脂（A）に要求される性能、特に、

- （1）塗布溶剤に対する溶解性、
- （2）製膜性（ガラス転移点）、
- （3）アルカリ現像性、
- （4）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- （5）未露光部の基板への密着性、
- （6）ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0086】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニール、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸エイコシル、アクリル酸ヘキサエチル、アクリル酸ヘキシルエチル、アクリル酸オクチルエチル、アクリル酸デシルエチル、アクリル酸ドデシルエチル、アクリル酸ヘキサデシルエチル、アクリル酸オクタデシルエチル、アクリル酸エイコシルエチル、アクリル酸トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペン

タエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0087】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0088】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0089】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある

)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0090】

アリル化合物:

アリルエステル類 (例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0091】

ビニルエーテル類:

アルキルビニルエーテル (例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0092】

ビニルエステル類:

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0093】

イタコン酸ジアルキル類:

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類;ジブチルフマレート等。

【0094】

その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0095】

その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0096】

酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0097】

一般式 (I V) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、20～70モル%が好ましく、25～60モル%がより好ましい。

一般式 (V-1) ～ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、20～70モル%が好ましく、25～60モル%がより好ましい。

一般式 (A II) で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、5～50モル%が好ましく、より好ましくは10～40モル%、更に好ましくは15～35モル%である。

アクリル酸エステルに由来する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、通常10～90モル%、20～90モル%が好ましく、より好ましくは40～80モル%、更に好ましくは50～75モル%である。

【0098】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、20～60モル%が好ましく、より好ましくは25～55モル%、更に好ましくは30～50モル%である。

一般式 (p I) ～ (p V I) で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、30～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。

。

【0099】

本発明の組成物がA r F露光用であるとき、A r F光への透明性の点から樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。

【0100】

本発明に用いる樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。

反応の濃度は20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0101】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用してもよいし、複数を混合して用いてもよい。

また、本発明において、樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0102】

本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越え

ると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

分散度 (M_w/M_n) は通常 1 ~ 10 であり、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 4 の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0103】

本発明において使用される樹脂は、上記特定の繰り返し単位を含有し、ガラス転移温度が 70 ~ 150℃、好ましくは 80 ~ 140℃、より好ましくは 100 ~ 130℃である。

ガラス転移温度 (T_g) は、走査カロリメトリー (Differential Scanning Calorimeter) により測定することができる。

上記繰り返し単位を含有し、ガラス転移温度が 70 ~ 150℃である樹脂を得るには、例えば、以下の方法がある。

【0104】

ガラス転移点を上記特定範囲内に制御するためには、上記特定の脂環構造を有する繰り返し単位を導入するだけでなく、分子量や分散度 (M_w/M_n) を制御する必要がある。

樹脂 (A) の重量平均分子量としては、通常 5000 ~ 30000、好ましくは 6000 ~ 25000、より好ましくは 7000 ~ 20000 とすることが望ましい。

樹脂 (A) の分散度は、通常 3.5 以下、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.5 以下である。

重量平均分子量が 5000 未満や分散度が 3.5 を超える場合、 T_g の低下をまねくとともに疎密依存性やサイドローブマージンの点で性能が低下する場合がある。

重量平均分子量、分散度を制御するためには、上記反応条件を選択するだけでなく、反応モノマー溶液及びラジカル重合開始剤の溶液を、一定温度に加熱した溶媒等に滴下、あるいは分割添加する滴下重合法が望ましい。

また、分別再沈法により重合により得られ樹脂のより低分子量側を除くことで、更に本発明の効果を高めることが可能である。分別再沈法とは、例えば、樹脂溶液を樹脂の貧溶媒に対して投入すること、あるいは、樹脂の貧溶媒を樹脂溶液に対して注ぎ込むことにより、溶剤溶解性の高い低分子量オリゴマーを除去する方法である。

樹脂 (A) の貧溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエンなどの炭化水素溶媒、炭化水素溶媒と酢酸エチル等のエステル溶媒との混合溶媒、蒸留水、メタノール、エタノールなどのアルコール類の単独あるいは混合溶媒を挙げることができる。

一方、樹脂を溶解する溶媒としては上記反応溶媒などを用いることができる。ここで、低分子オリゴマーとは、例えば、重量平均分子量 4000 以下のものである。

【0105】

本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中 40～99.99 質量%が好ましく、より好ましくは 50～99.97 質量%である。

【0106】

〔2〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B 成分)

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (光酸発生剤) を含有する。

そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、例えば、KrFエキシマレーザー (248 nm)、ArFエキシマレーザー (193 nm)、F₂エキシマレーザー (157 nm)、X線、電子ビーム等の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0107】

たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハ

ロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、*o*-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0108】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0109】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0110】

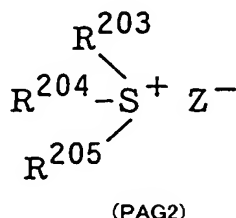
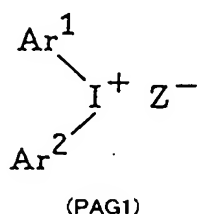
上記光酸発生剤として、例えば、以下のものを挙げることができる。

【0111】

(1) 下記の一般式(PAG1)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG2)で表されるスルホニウム塩。

【0112】

【化27】



【0113】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0114】

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。

好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0115】

Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0116】

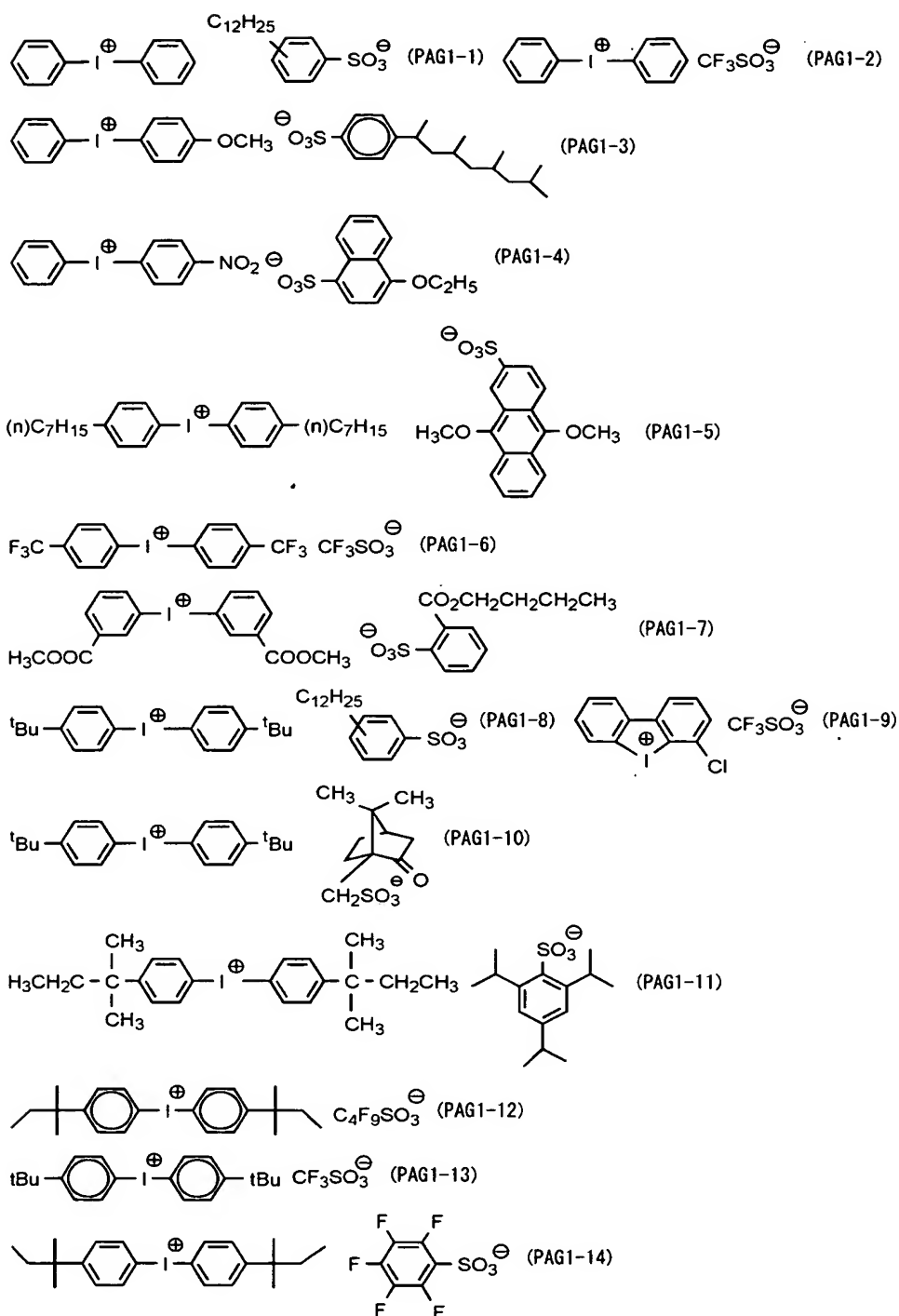
またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0117】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

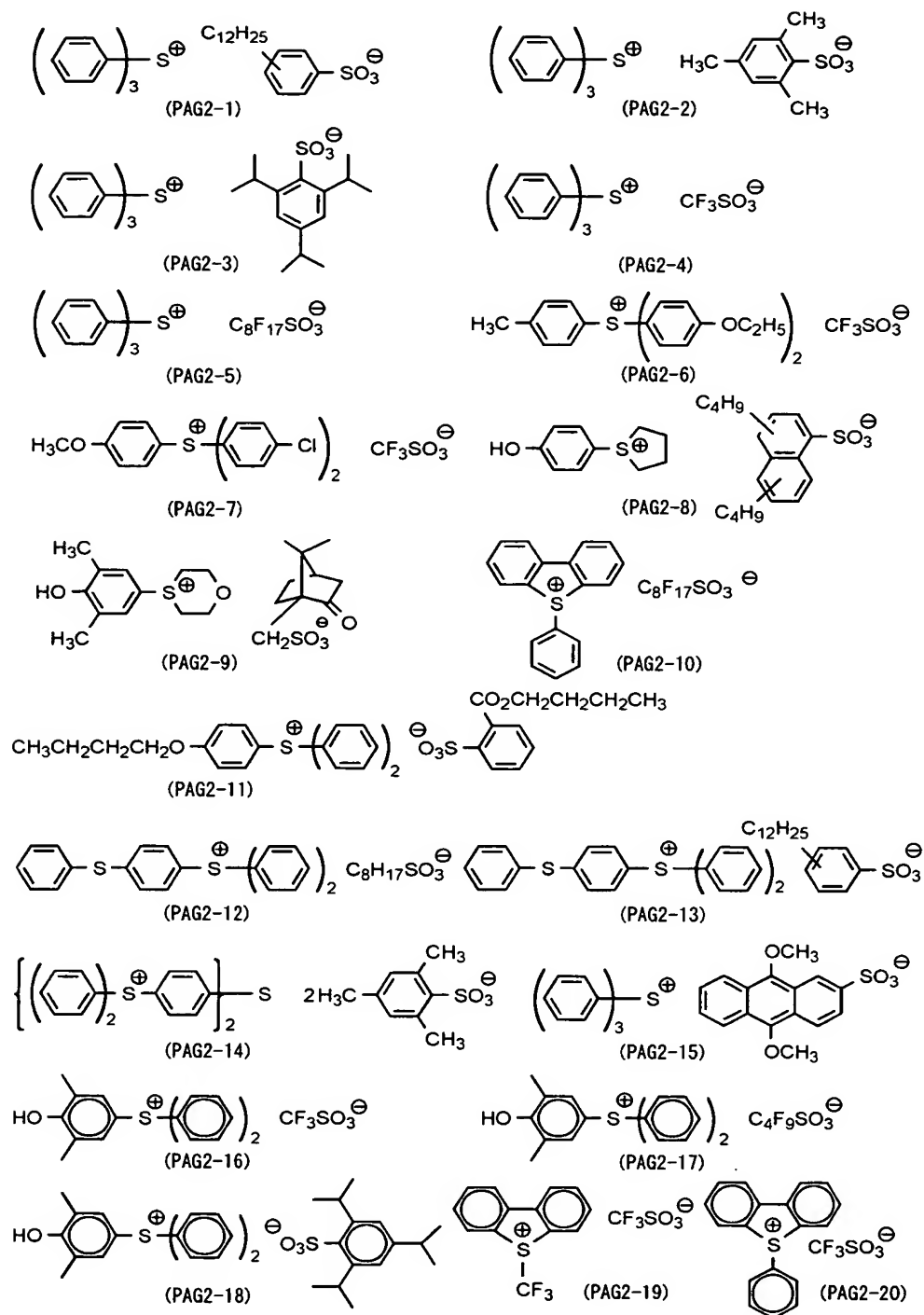
【0118】

【化 28】



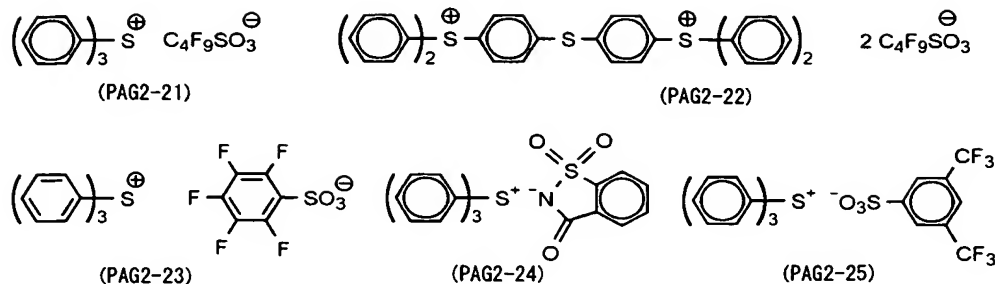
【0119】

【化 29】



【0120】

【化 30】



【0121】

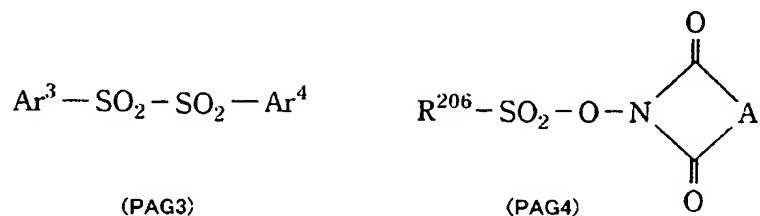
一般式 (PAG1) 及び (PAG2) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0122】

(2) 下記一般式 (PAG3) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG4) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0123】

【化 31】



【0124】

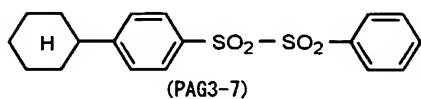
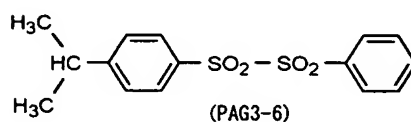
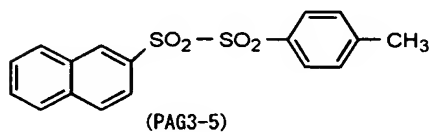
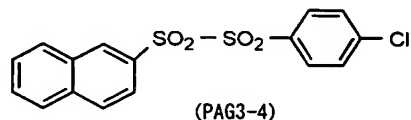
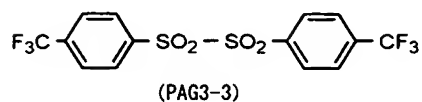
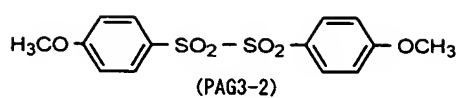
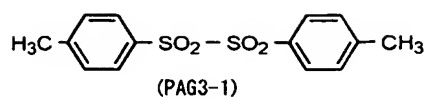
式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

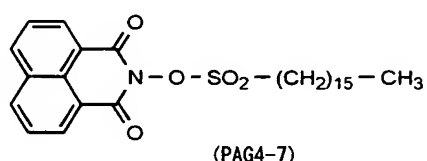
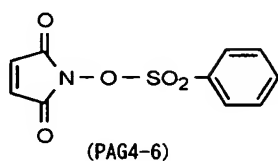
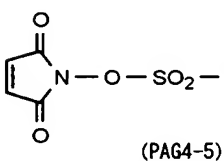
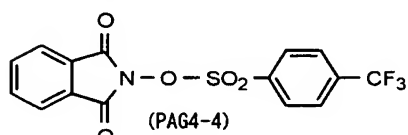
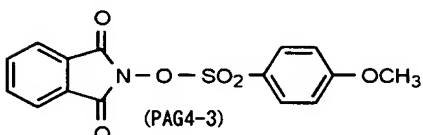
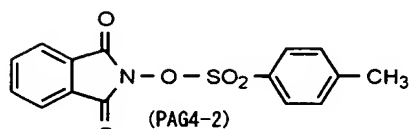
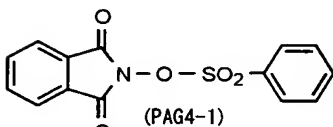
【0125】

【化 3 2】



【0 1 2 6】

【化 3 3】

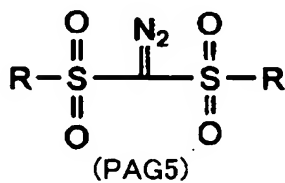


【0 1 2 7】

(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0 1 2 8】

【化 3 4】



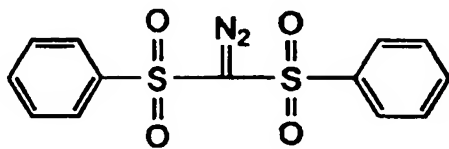
【0 1 2 9】

ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

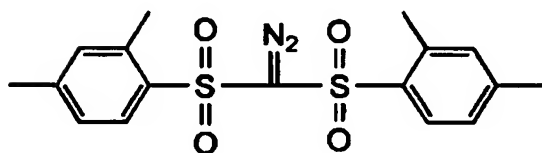
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】

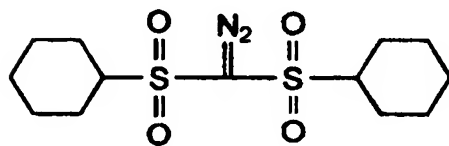
【化35】



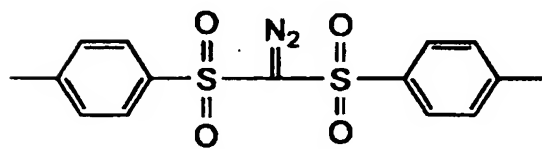
(PAG5-1)



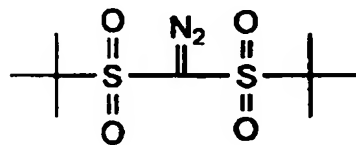
(PAG5-2)



(PAG5-3)



(PAG5-4)



(PAG5-5)

【0131】

(B1) トリアリールスルホニウム塩

本発明においては、光酸発生剤として、特にトリアリールスルホニウム塩 (B1 成分) が好ましい。

【0132】

トリアリールスルホニウム塩とは、トリアリールスルホニウムをカチオンとする塩である。

トリアリールスルホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。

各アリール基は、アルキル基 (例えば炭素数1~15)、アルコキシ基 (例えば炭素数1~15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基であり、最も好ましくは、メチル基、ブチル基、t-ブチル基、炭素数1~4のアルコキシ基である。置換基は3つのアリール基のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしては、例えばスルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

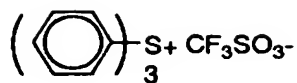
トリアリールスルホニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム構造を有してもよい。

電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。

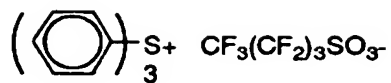
以下に、本発明で利用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、
本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 3 3 】

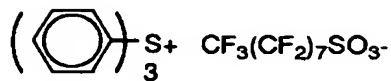
【 化 3 6 】



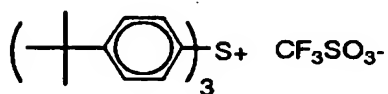
(I-1)



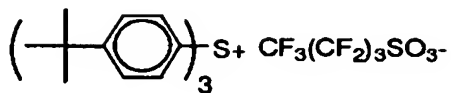
(I-2)



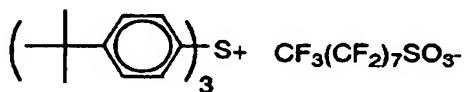
(I-3)



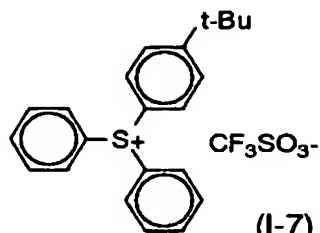
(I-4)



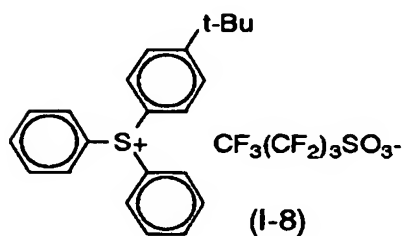
(I-5)



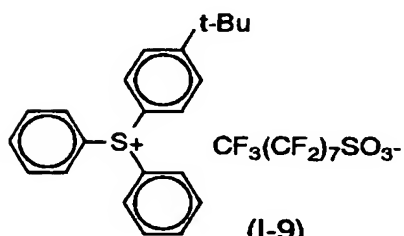
(I-6)



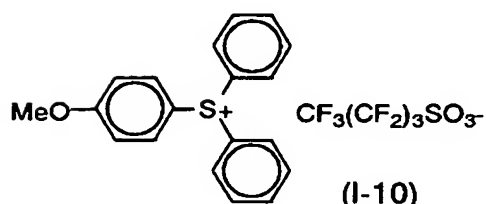
(I-7)



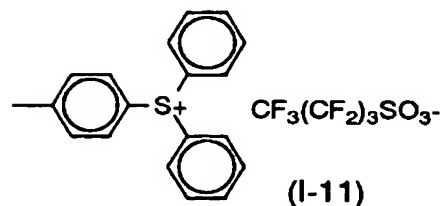
(I-8)



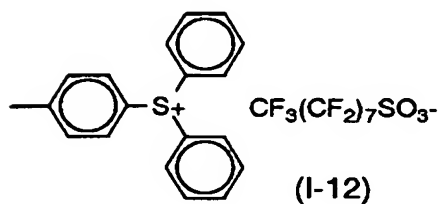
(I-9)



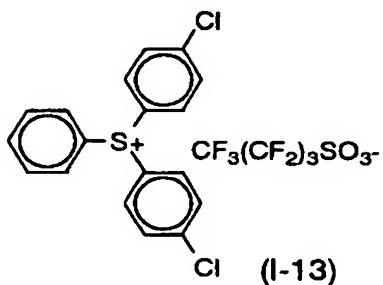
(I-10)



(I-11)



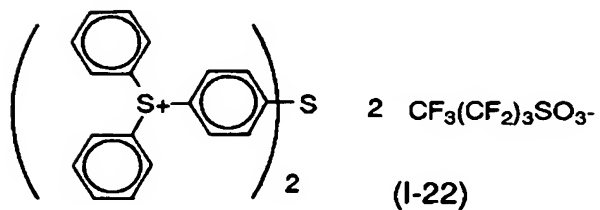
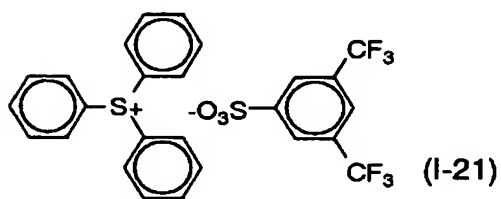
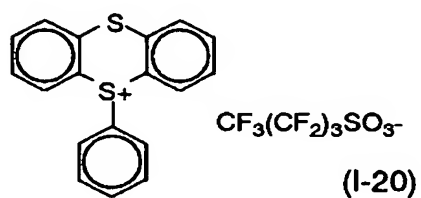
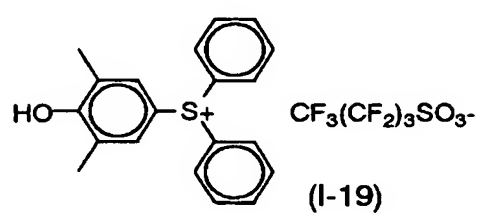
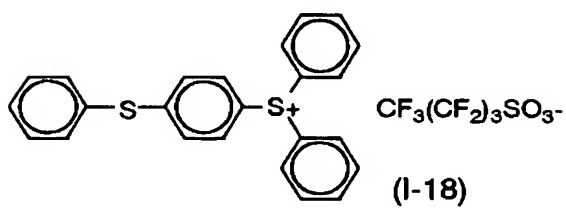
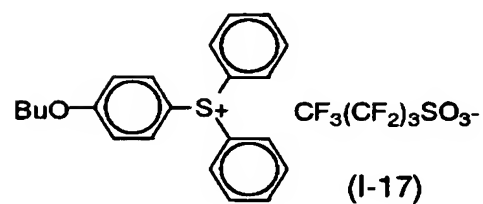
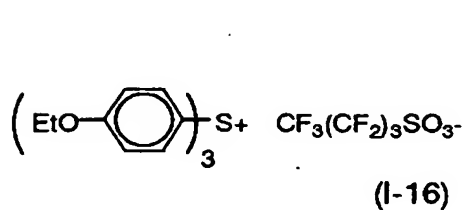
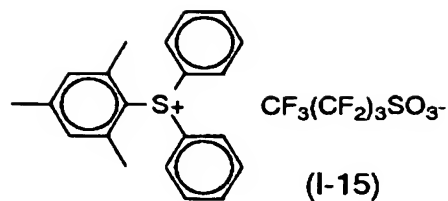
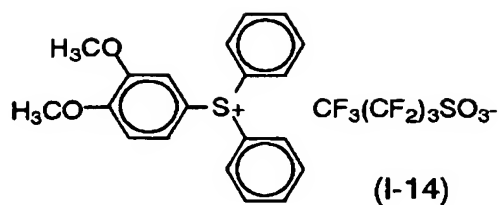
(I-12)



(I-13)

【0134】

【化37】

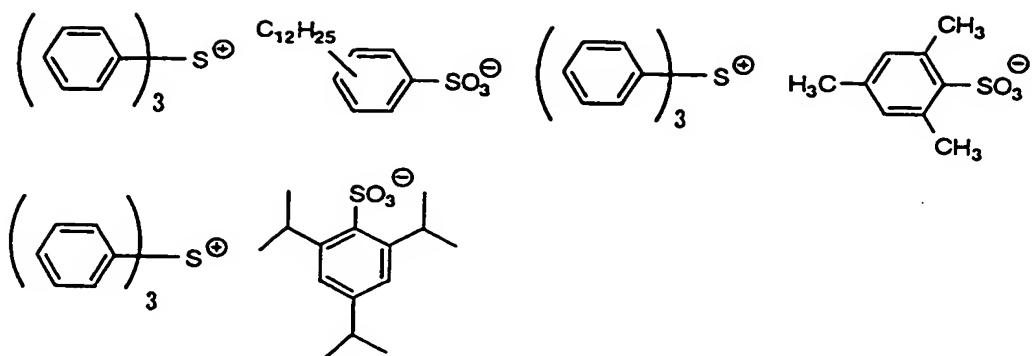


【0135】

更に、以下の化合物を挙げることができる。

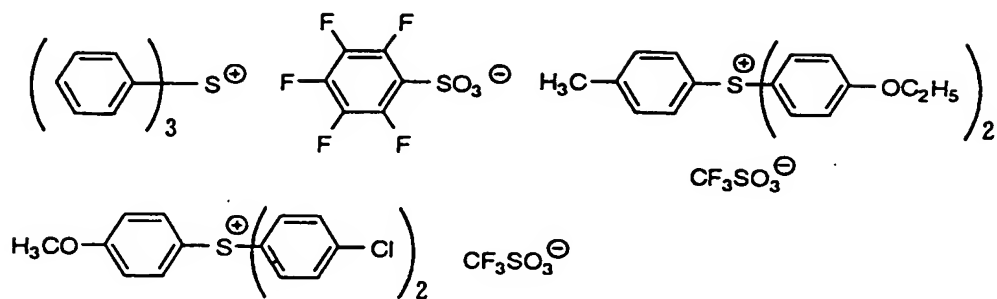
【0136】

【化 38】



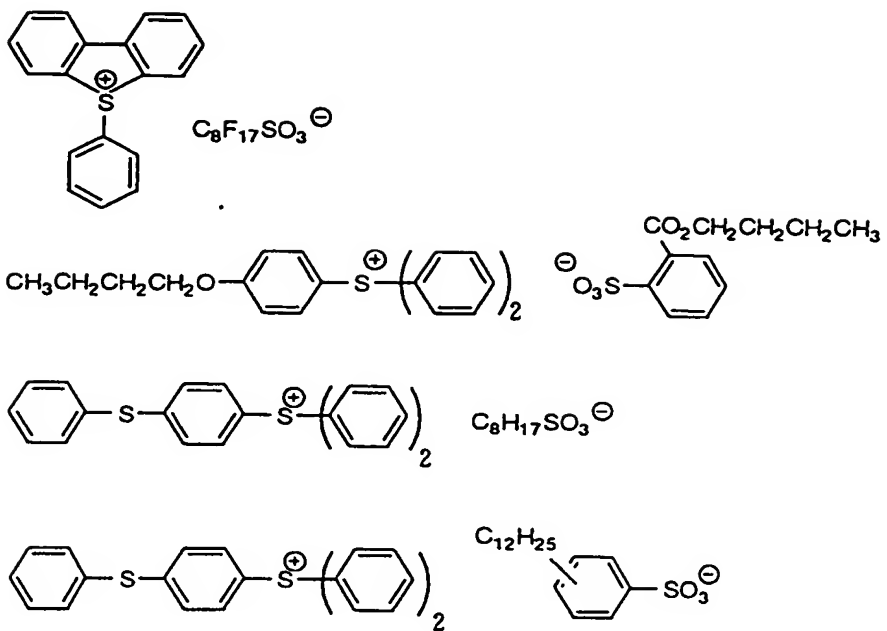
【0137】

【化 39】



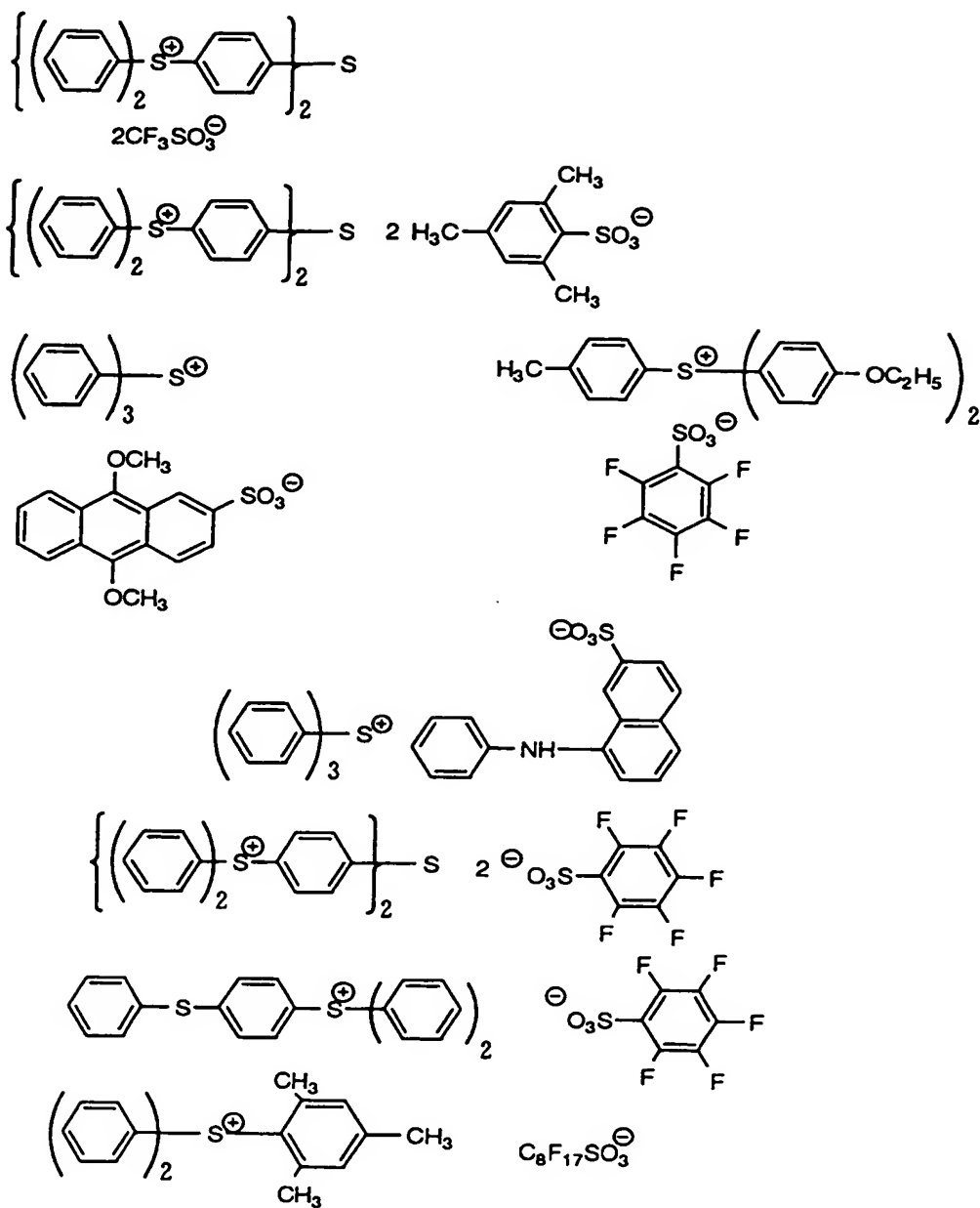
【0138】

【化 40】



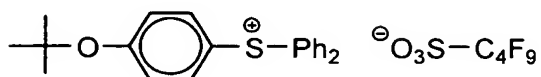
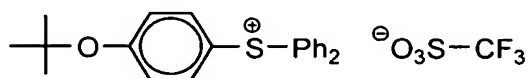
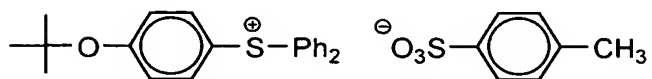
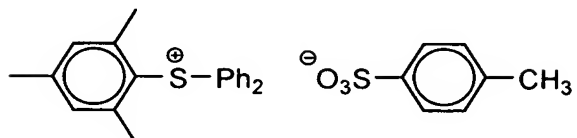
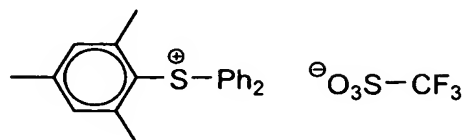
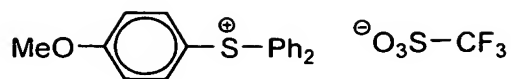
【0139】

【化 4 1】



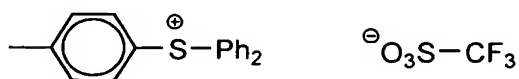
【0140】

【化 4 2】



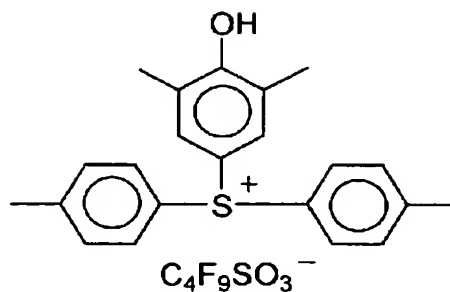
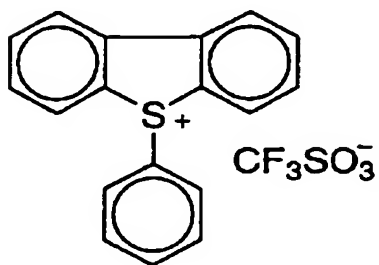
【0 1 4 1】

【化 4 3】



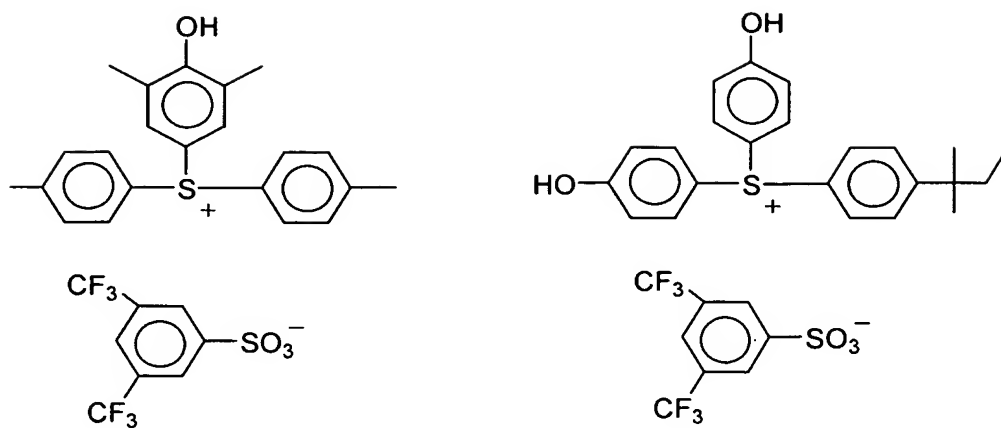
【0 1 4 2】

【化 4 4】



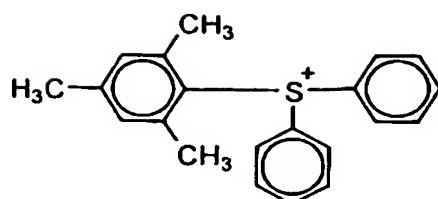
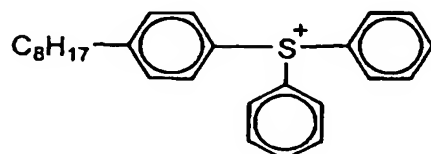
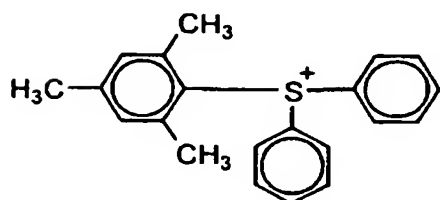
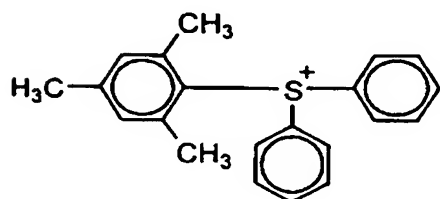
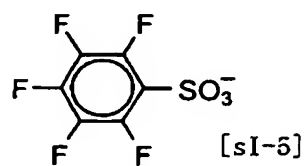
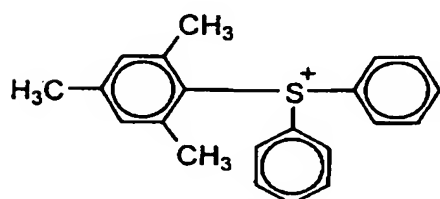
【0143】

【化45】

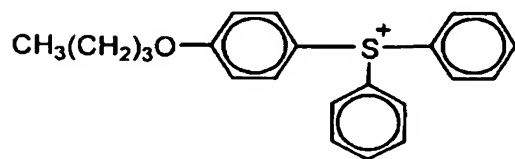


【0144】

【化 4 6】

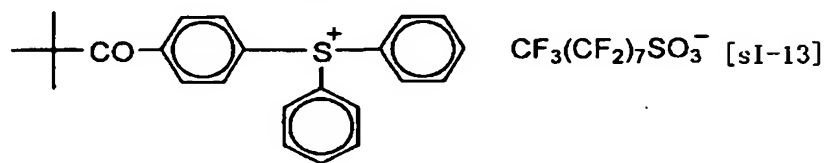
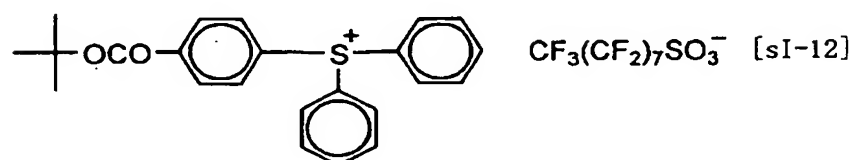
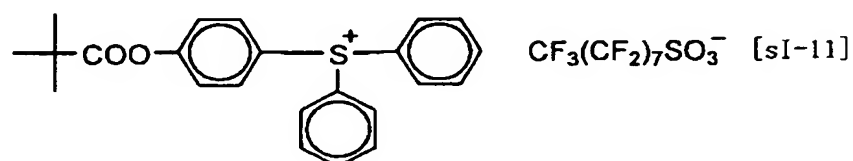
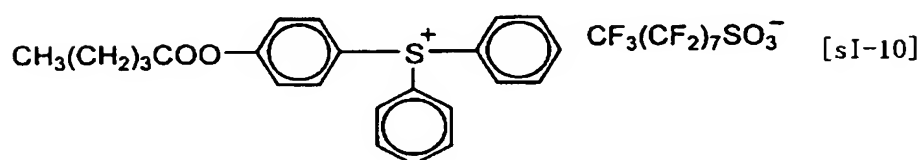
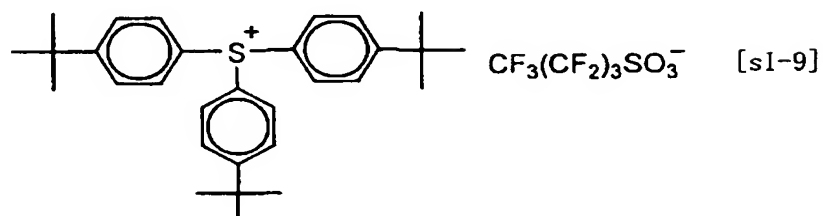
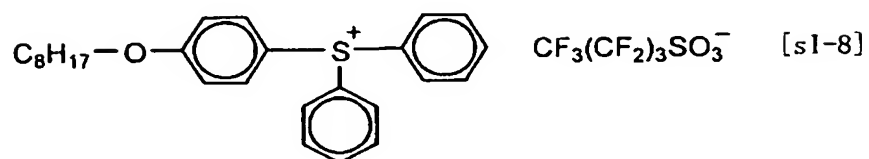
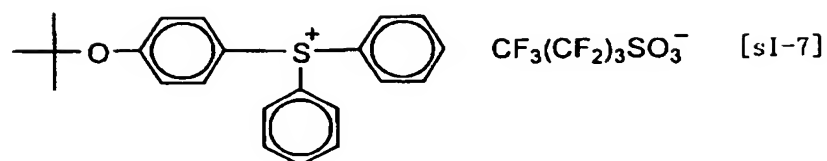

 CF_3SO_3^- [sI-1]

 CF_3SO_3^- [sI-2]

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ [sI-3]

 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$ [sI-4]


[sI-5]


 CF_3SO_3^- [sI-6]

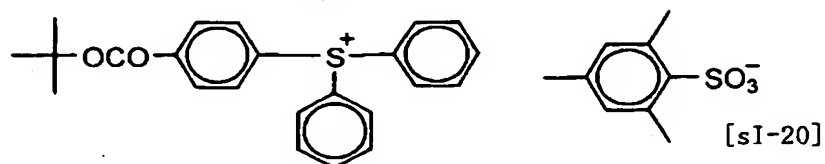
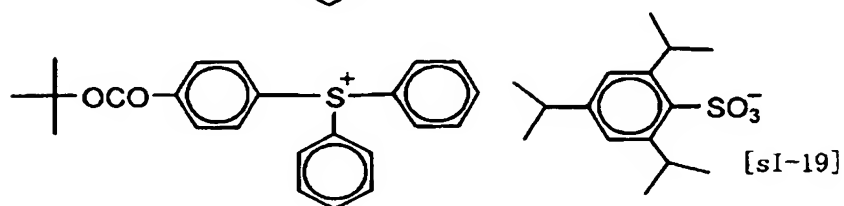
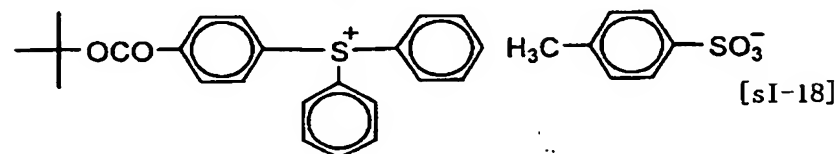
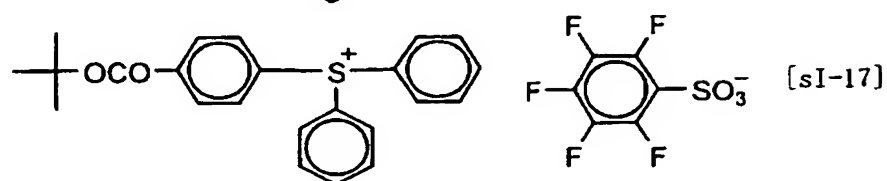
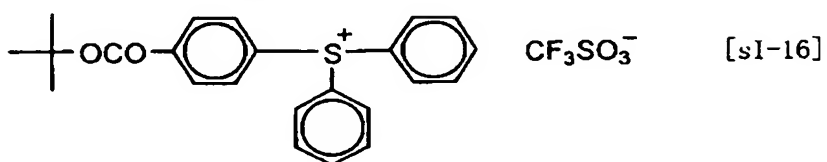
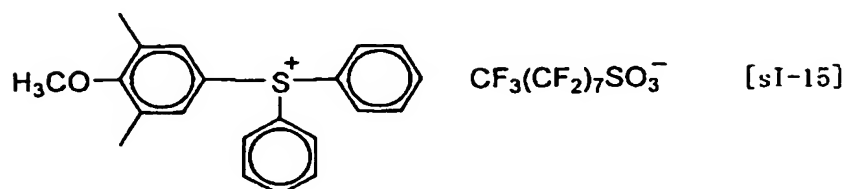
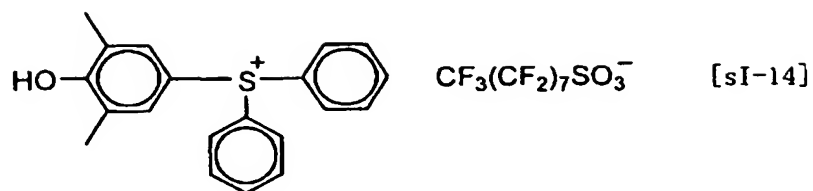
【0 1 4 5】

【化 47】



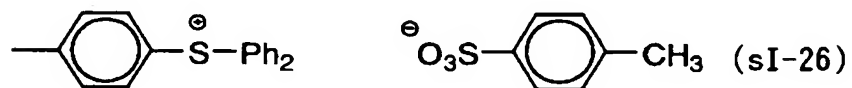
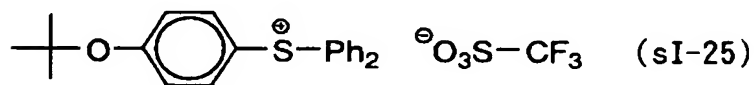
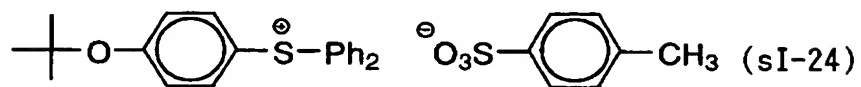
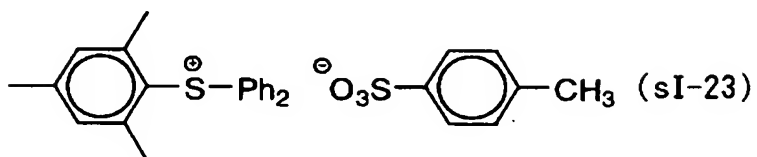
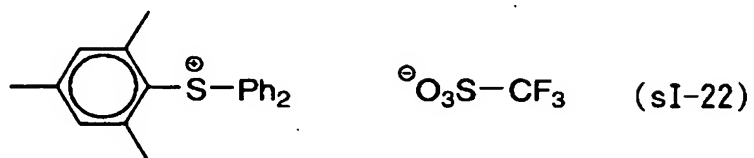
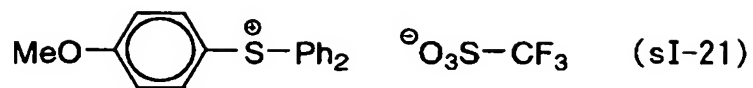
【0146】

【化 48】



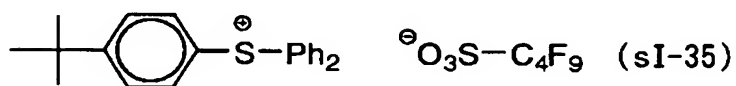
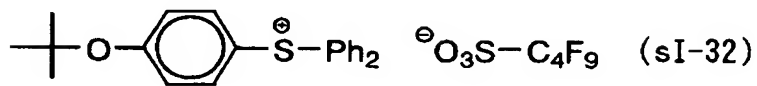
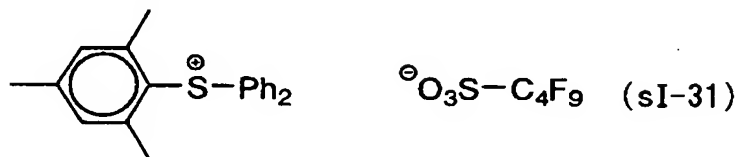
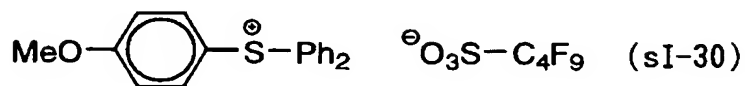
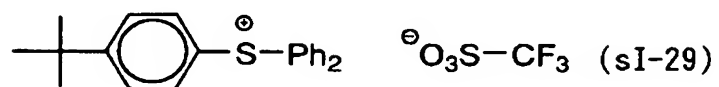
【0147】

【化 49】



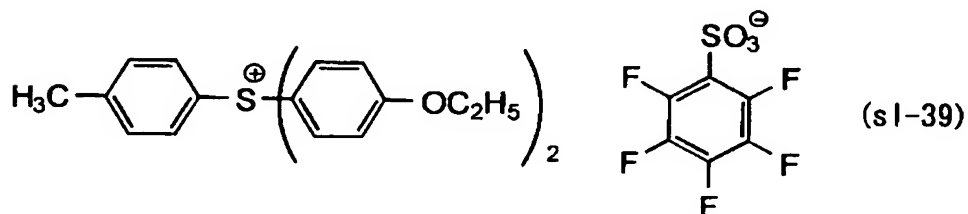
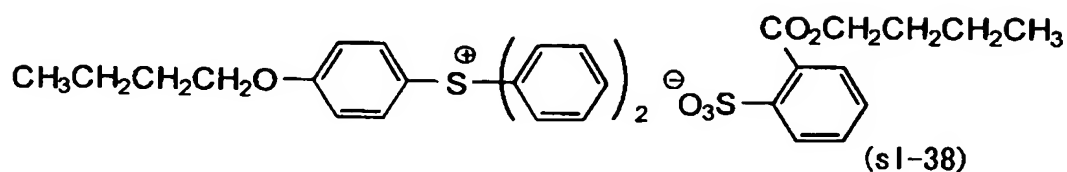
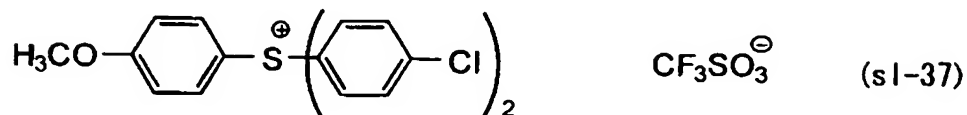
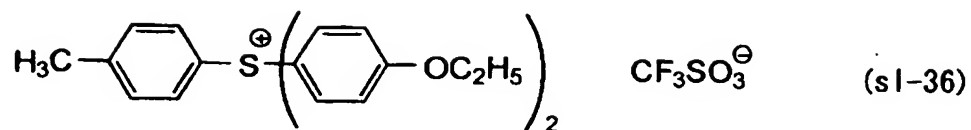
【0148】

【化 50】



【0149】

【化51】

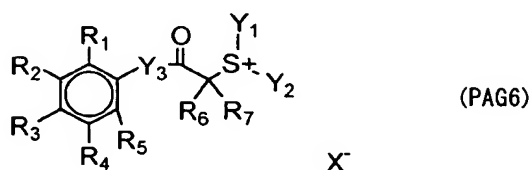


【0150】

(B2) また、光酸発生剤として、下記一般式 (PAG6) で表される化合物 (B2成分) も好ましい。

【0151】

【化52】



【0152】

式 (PAG6) 中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ のうち少なくとも

2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。

R₆及びR₇は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。

Y₁及びY₂は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、Y₁とY₂とが結合して環を形成してもよい。

Y₃は、単結合または2価の連結基を表す。

X⁻は、非求核性アニオンを表す。

但し、R₁からR₅の少なくとも1つとY₁又はY₂の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、R₁からR₅の少なくとも1つとR₆又はR₇の少なくとも1つが結合して環を形成する。

尚、R₁からR₇のいずれか、若しくは、Y₁又はY₂のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(PAG 6)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0153】

R₁～R₇のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

R₁～R₅のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

R₁～R₇、Y₁、Y₂のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

R₁～R₅のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0154】

Y₁及びY₂のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブ

チル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0155】

Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0156】

ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数6～14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。

Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0157】

Y_1 と Y_2 とは結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。

この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4～10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。

また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(PAG6)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでいても良い。

【0158】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）で置換されていてもよい。

また、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0159】

Y₃は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換してもよいアルキレン基、アルケニレン基、-O-、-S-、-CO-、-CONR-（Rは、水素、アルキル基、アシル基である。）、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0160】

X-の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0161】

アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0162】

上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0163】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0164】

アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。

アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン

酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 6～12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0165】

上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0166】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0167】

尚、本発明の式 (PAG 6) において、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも 1 つと R_6 又は R_7 の少なくとも 1 つが結合して環が形成されている。式 (PAG 6) に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。

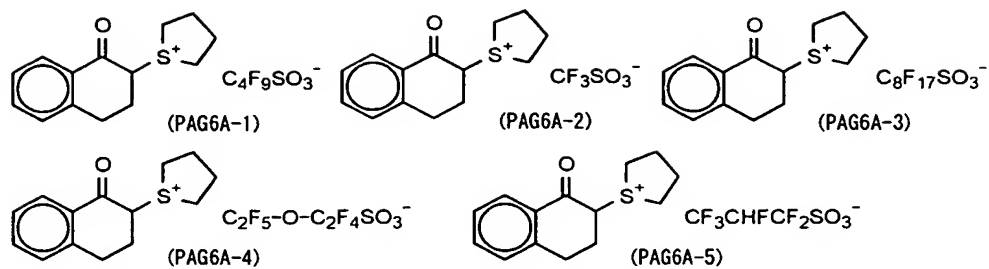
また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (PAG 6) の構造を 2 つ以上有していてもよい。

【0168】

以下に、上記式 (PAG 6) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

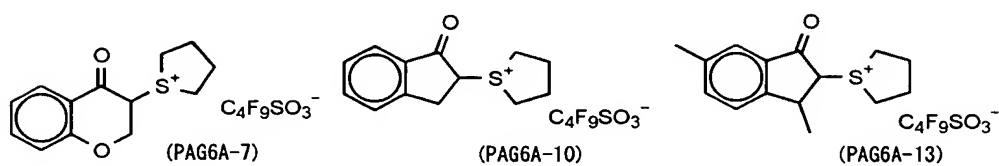
【0169】

【化 5 3】



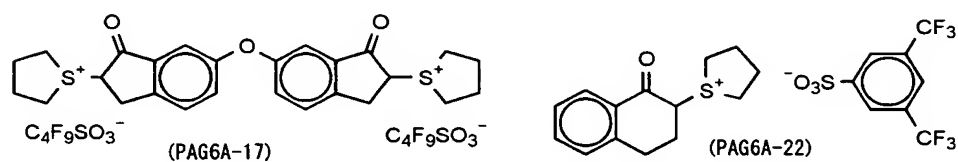
【0170】

【化 5 4】



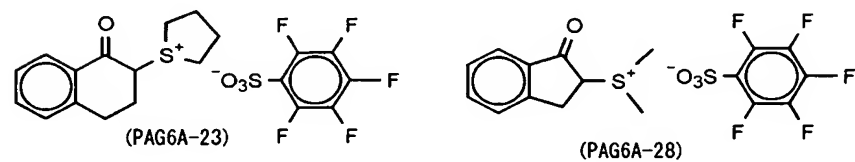
【0171】

【化 5 5】



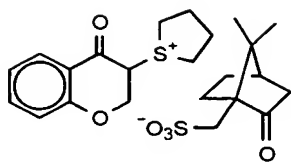
【0172】

【化 5 6】



【0173】

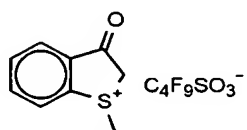
【化 5 7】



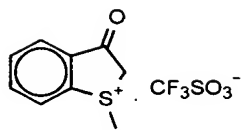
(PAG6A-34)

【 0 1 7 4 】

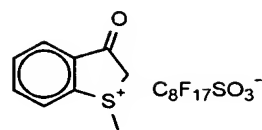
【化 5 8】



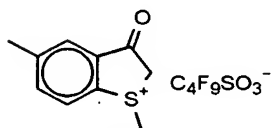
(PAG6B-1)



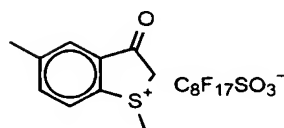
(PAG6B-2)



(PAG6B-3)



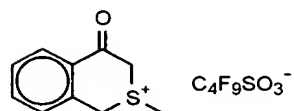
(PAG6B-4)



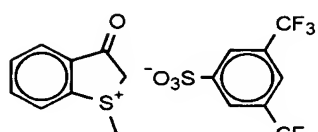
(PAG6B-6)

【 0 1 7 5 】

【化 5 9】



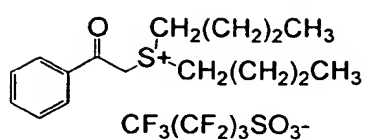
(PAG6B-10)



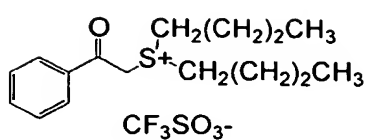
(PAG6B-14)

【 0 1 7 6 】

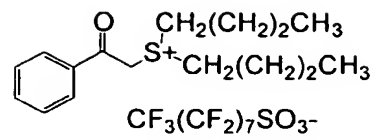
【化 60】



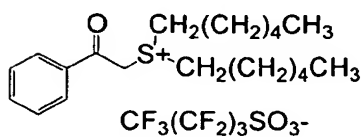
I-1



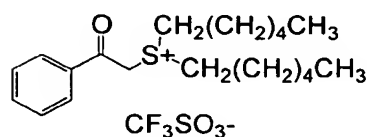
I-2



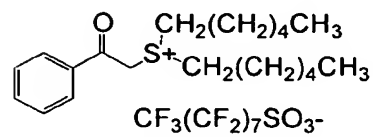
I-3



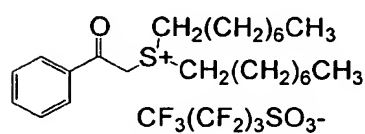
I-4



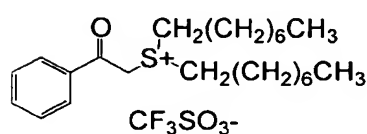
I-5



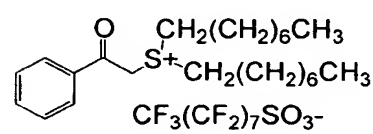
I-6



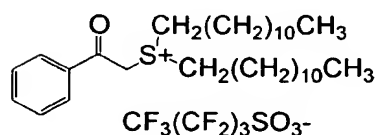
I-7



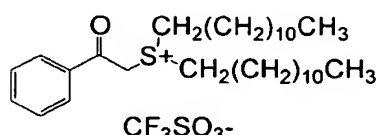
I-8



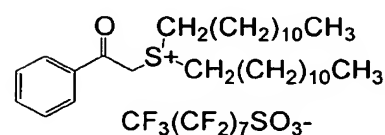
I-9



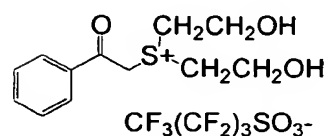
I-10



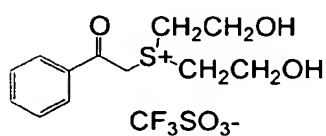
I-11



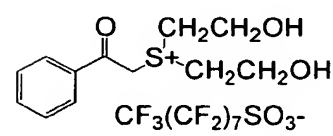
I-12



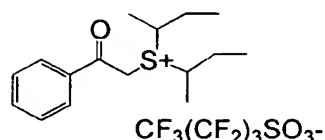
I-13



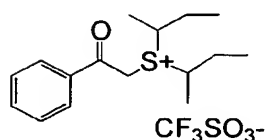
I-14



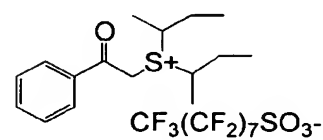
I-15



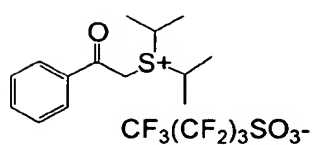
I-16



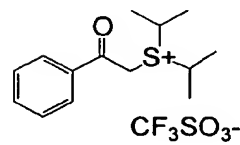
I-17



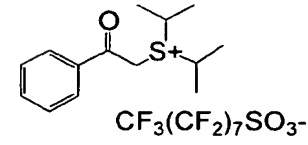
I-18



I-19



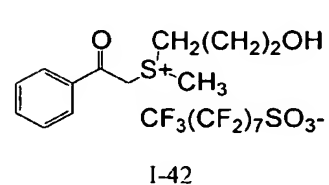
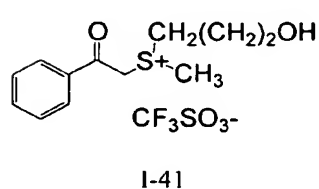
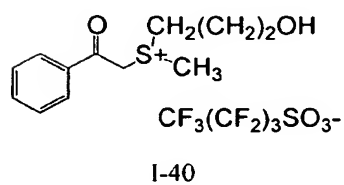
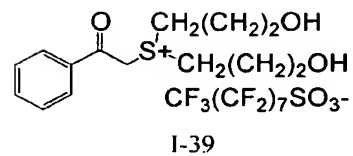
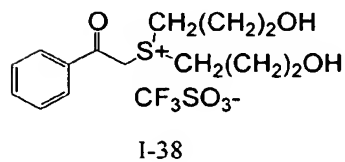
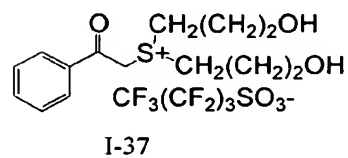
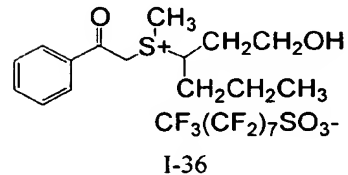
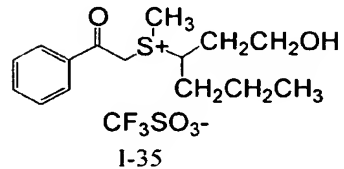
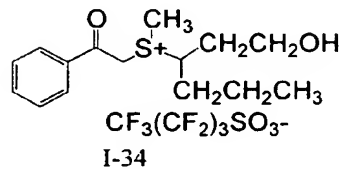
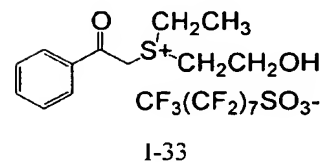
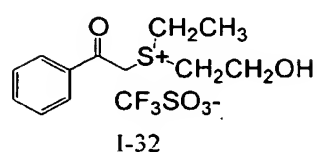
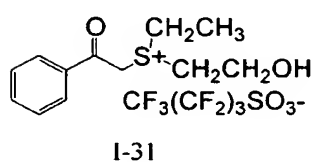
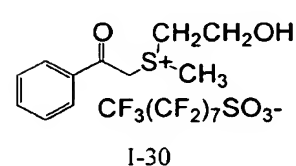
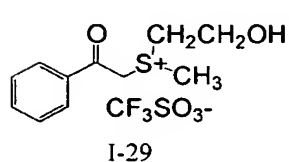
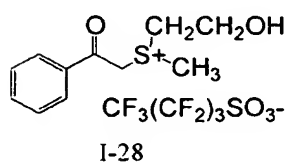
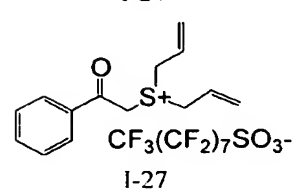
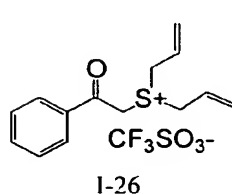
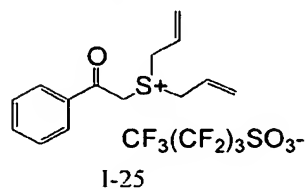
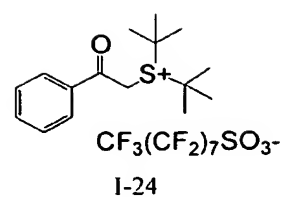
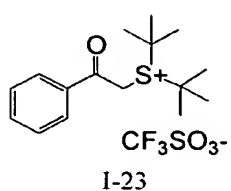
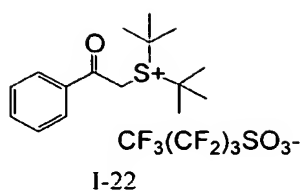
I-20



I-21

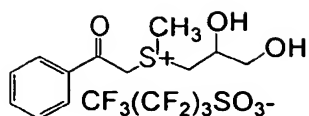
【0177】

【化 6 1】

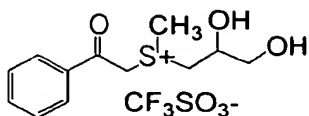


【 0 1 7 8 】

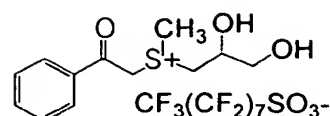
【化 6 2】



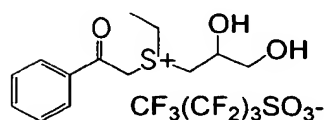
I-43



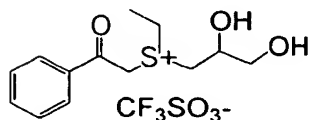
I-44



I-45



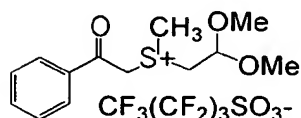
I-46



I-47



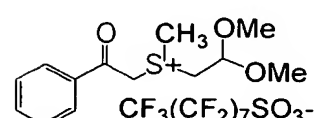
I-48



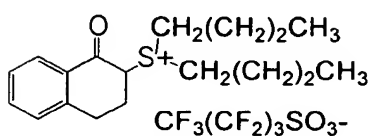
I-49



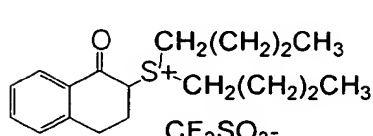
I-50



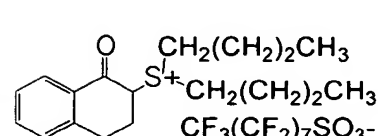
I-51



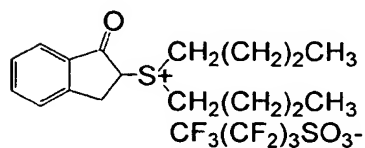
I-52



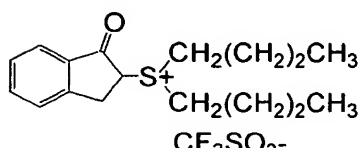
I-53



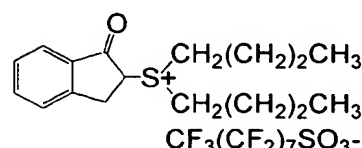
I-54



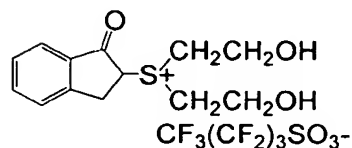
I-55



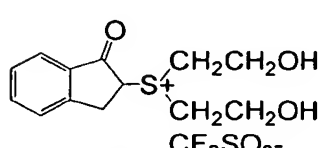
I-56



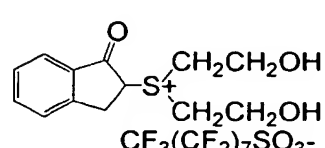
I-57



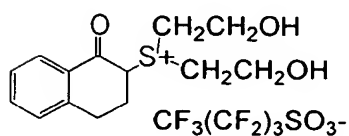
I-58



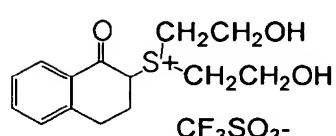
I-59



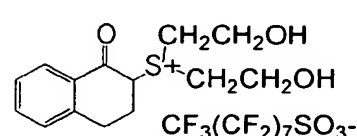
I-60



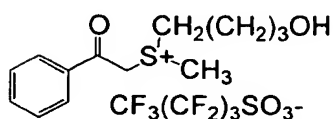
I-61



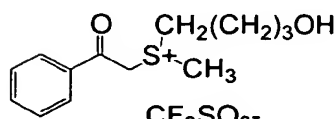
I-62



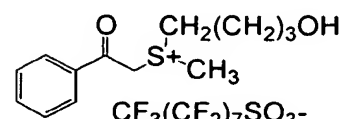
I-63



I-64



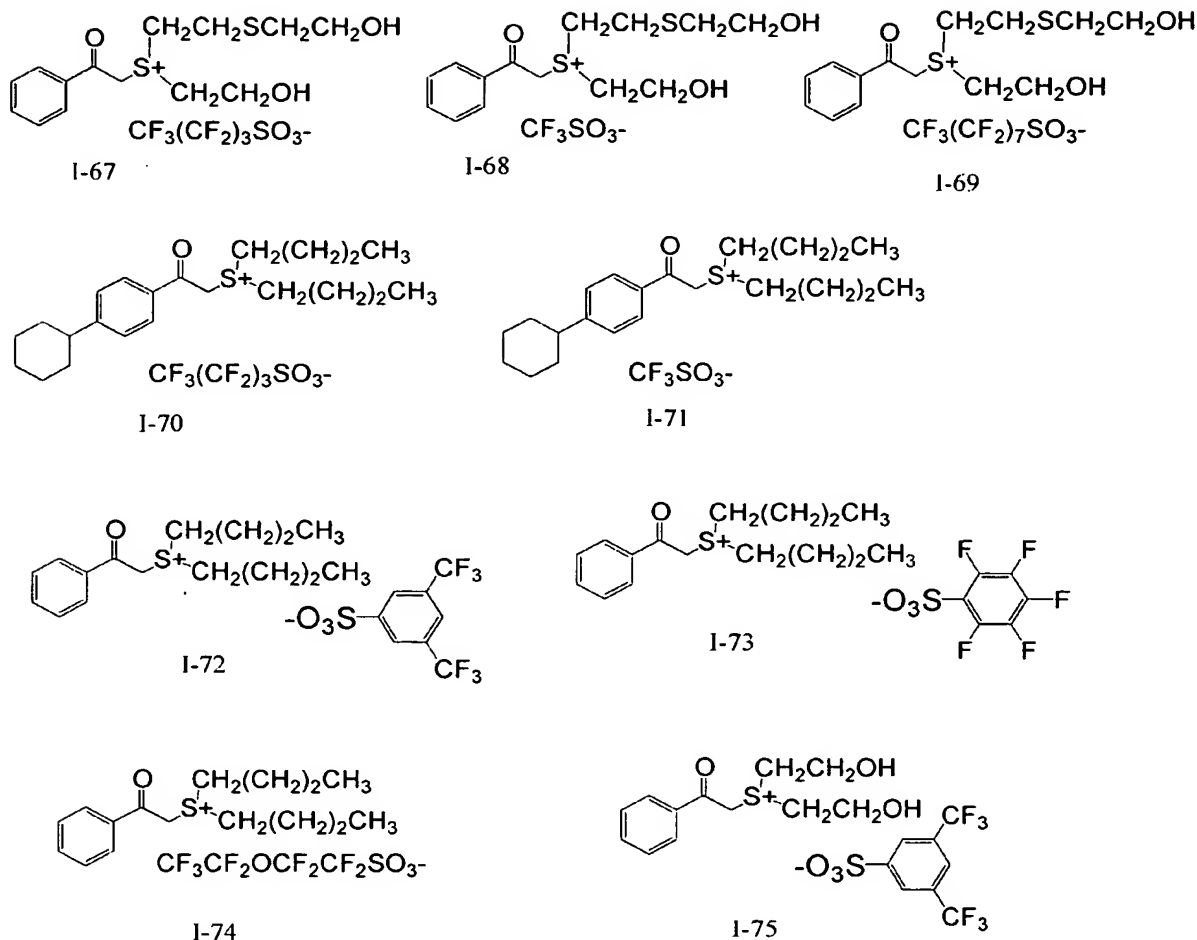
I-65



I-66

【 0 1 7 9 】

【化 6 3】



【0180】

上記一般式 (PAG 6) で表される酸発生剤の具体例において、(PAG 6 A-1) ~ (PAG 6 A-30) 及び (PAG 6 B-1) ~ (PAG 6 B-12) がより好ましい。

【0181】

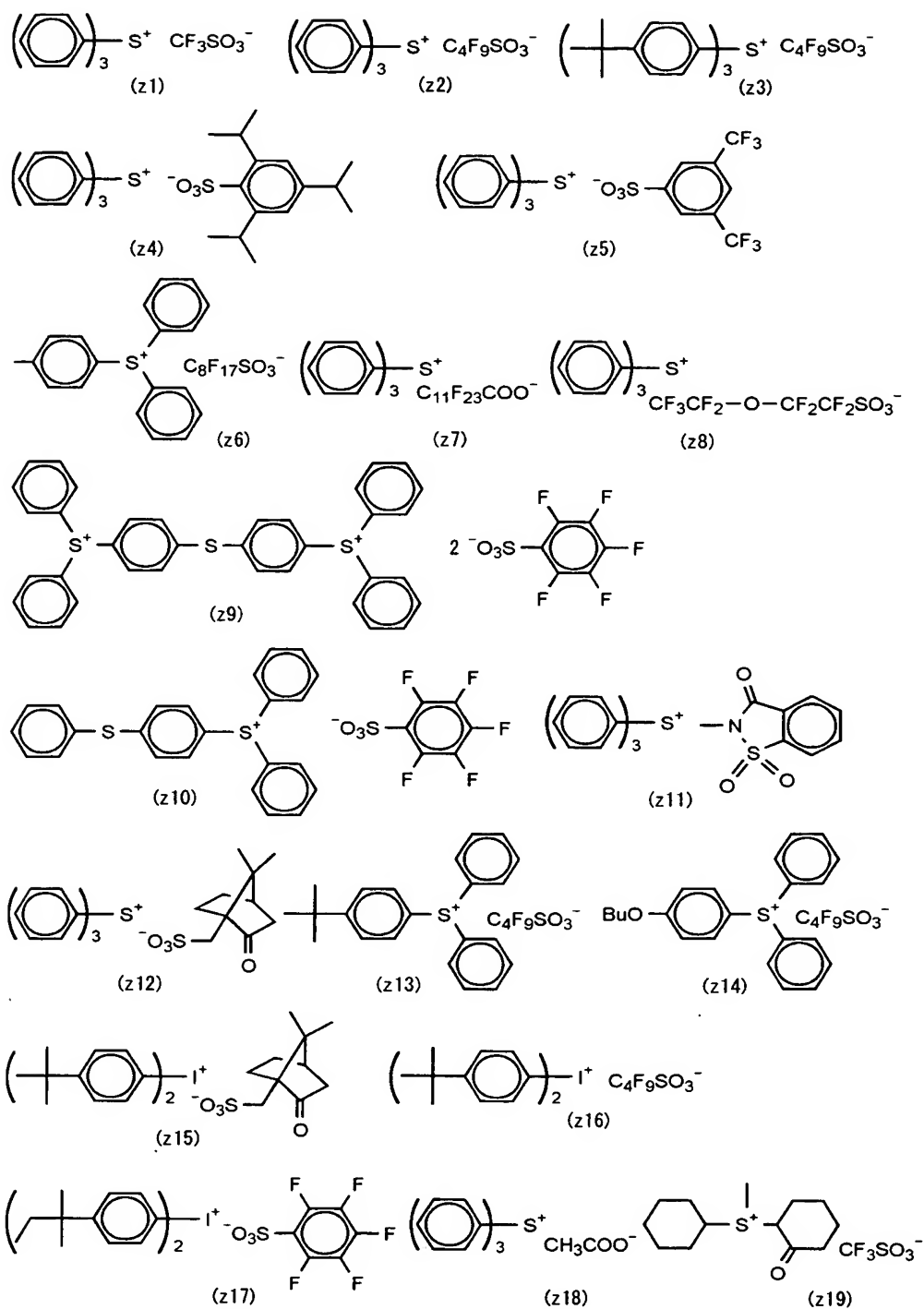
(B 1) 成分と (B 2) 成分とを併用することが特に好ましく、この場合の比率は、(B 1) / (B 2) (質量比) として、好ましくは 97 / 3 ~ 5 / 95、更に好ましくは 90 / 10 ~ 10 / 90、特に好ましくは 30 / 70 ~ 70 / 30 である。

【0182】

本発明に使用される酸発生剤の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

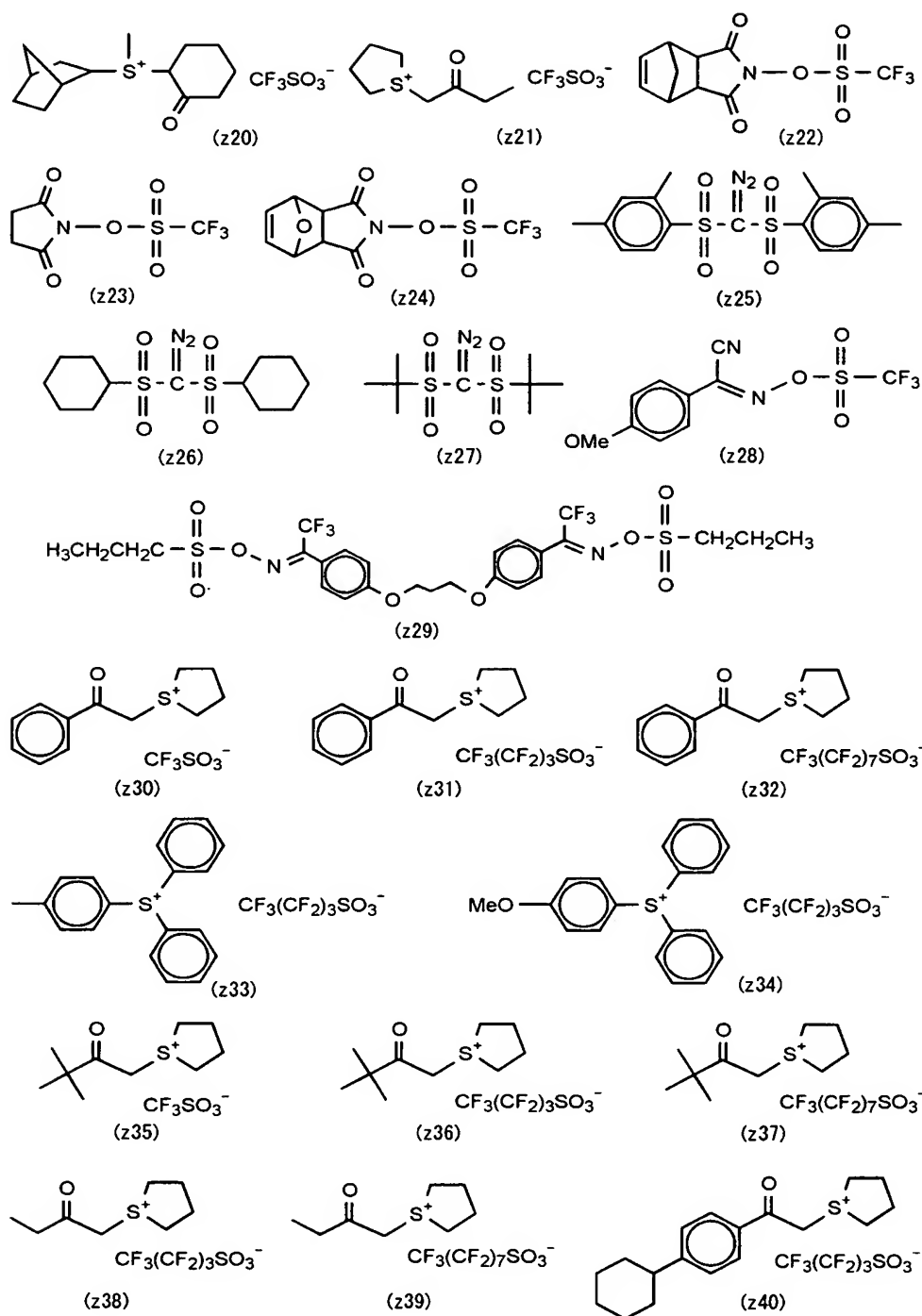
【0183】

【化64】



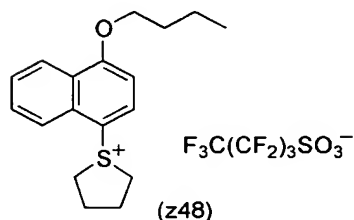
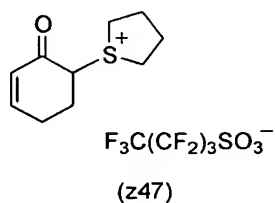
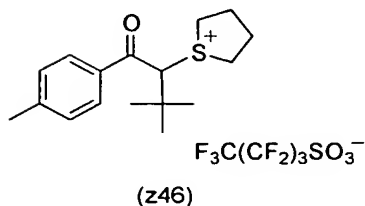
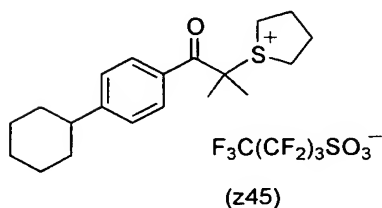
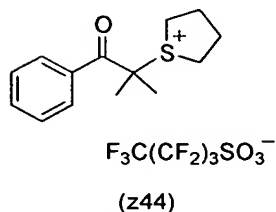
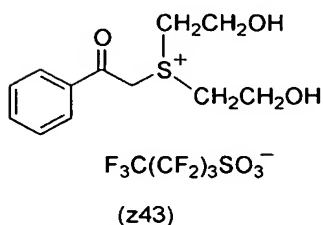
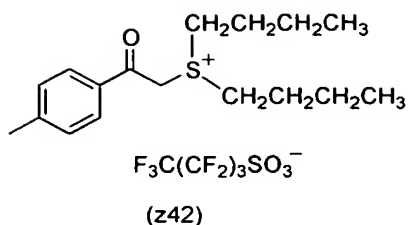
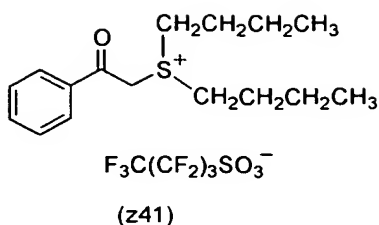
【0184】

【化 65】



【0185】

【化 6 6】



【0186】

本発明においては、光酸発生剤は、パーフルオロブタンスルホン酸又はパーフルオロオクタンスルホン酸を発生する化合物であることが特に好ましい。

【0187】

光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0188】

光酸発生剤の本発明のポジ型レジスト組成物中の総量は、組成物の固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～20質量%、更に好ましくは1～15質量%である。

【0189】

〔3〕有機溶剤（C成分）

本発明のレジスト組成物は、上述した各成分を有機溶剤に溶解させてなるものである。

本発明において使用される有機溶剤は、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、乳酸アルキル及び直鎖ケトンから選ばれる少なくとも一つと環状ケトンを混合した有機溶剤である。

【0190】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、乳酸アルキル及び直鎖ケトンから選ばれる少なくとも一つと環状ケトンについて、添加量の比率（質量比）は、好ましくは10/90～90/10、より好ましくは20/80～80/20、更に好ましくは30/70～70/30である。

環状ケトンの含有量は、全溶剤に対して、好ましくは20～70質量%、より好ましくは30～60質量%である。

【0191】

プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネートを挙げることができ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

乳酸アルキルとしては、乳酸メチル、乳酸エチルが好ましい。

直鎖ケトンとしては、例えば、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン等を挙げることができ、好ましくは2-ヘプタノンである。

環状ケトンとしては、例えば、シクロペンタノン、3-メチルシクロペン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン、シクロヘプタン、1,3-シクロヘプタジオン、γ-ブチrolakton等が挙げられ、シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シク

ロヘキサノン、シクロヘプタノンが好ましく、シクロペンタノン、シクロヘキサノンが特に好ましい。

【0192】

更に、上記の特定の混合溶剤に対して、通常10質量%以下の範囲で、他の有機溶剤を併用してもよい。このような他の有機溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンジクロライド、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0193】

これらの混合溶剤を用いて、固形分濃度として、通常3～25質量%、好ましくは5～22質量%、より好ましくは7～20質量%のレジスト組成物を調製する。

【0194】

本発明のポジ型レジスト組成物は、更に、含窒素塩基性化合物を含有することが好ましい。

含窒素塩基性化合物としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。

これらの含窒素塩基性化合物の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特

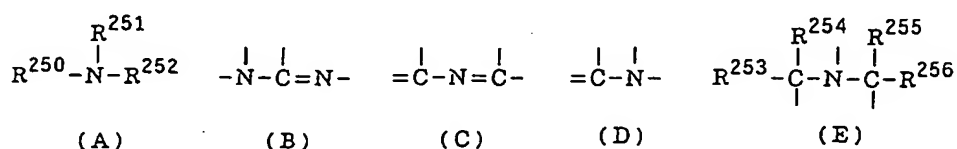
開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる。

【0195】

含窒素塩基性化合物は、具体的には下記式 (A) ~ (E) の構造を挙げることができる。

【0196】

【化67】



【0197】

ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹ 及び R²⁵² は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~20個のアルキル基、炭素数1~20個のアミノアルキル基、炭素数1~20個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵ 及び R²⁵⁶ は、同一でも異なってもよく、炭素数1~10個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物か、又は脂肪族3級アミンである。

【0198】

含窒素塩基性化合物としては、好ましくは、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン類、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、ヒドロキシアルキルアニリン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム p-トルエ

ンスルホナート、2, 4, 6-トリメチルピリジニウム p-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p-トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリー i-オクチルアミン、トリス（エチルヘキシル）アミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン等が挙げられる。

これらの中でも、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、4-ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、アニリン類、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリス（エチルヘキシル）アミン、トリドデシルアミン、N, N-ジーヒドロキシエチルアニリン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン等の有機アミンが好ましい。

【0199】

酸発生剤と含窒素塩基性化合物とのポジ型レジスト組成物中の使用割合は、通常（酸発生剤）／（含窒素塩基性化合物）（モル比）＝2. 5～300であり、好ましくは5. 0～200、より好ましくは7. 0～150である。

【0200】

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて、低分子酸分解性化合物、界面活性剤、現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、光増感剤、界面活性剤、接着助剤、架橋剤、光塩基発生剤等を含むことができる。

【0201】

本発明のポジ型レジスト組成物は、必要に応じて、分子量が2000以下であって、酸の作用により分解し得る基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する低分子酸分解性化合物を含むことができる。

例えばProc. SPIE, 2724, 355(1996)、特開平8-15865号、USP5310619号、USP-5

372912号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997))に記載されている酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体、アビエチン酸誘導体等の脂環族化合物、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物を上記低分子酸分解性化合物として用いることができる。

さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1, 2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0202】

本発明のレジスト組成物に上記低分子酸分解性溶解阻止化合物を使用する場合、その含有量はレジスト組成物の100質量部(固形分)を基準として、通常0.5～50質量部の範囲で用いられ、好ましくは0.5～40質量部、更に好ましくは0.5～30質量部、特に好ましくは0.5～20.0質量部の範囲で使用される。

これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると、前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性が改良される。

【0203】

本発明で利用できる現像液に対する溶解促進性化合物の例としては、例えば特開平3-206458号記載のフェノール性水酸基を2個以上含有する化合物、1-ナフトールなどのナフトール類又はカルボキシ基を1個以上有する化合物、カルボン酸無水物、スルホンアミド化合物やスルホニルイミド化合物などの分子量1000以下の低分子化合物等を挙げることができる。

これらの溶解促進性化合物の配合量としては、組成物全質量(固形分)に対して、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0204】

好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類；アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アジレンのような多環式芳香族

化合物などが挙げられる。なかでも、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0205】

また露光による酸発生率を向上させるために、光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤として、ベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0206】

本発明のポジ型レジスト組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型レジスト組成物がフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップ EF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラード FC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファック F171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロン S-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾル S-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマー KP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0207】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開 2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基としては、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基、ポリ(オキシブチレン)基などが挙げられ、また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)やポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファック F178、F-470、F-

473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

【0208】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0209】

《使用方法》

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記の成分を溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。

すなわち、上記ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。

塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像する。このようにすると、良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0210】

ポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液（通常0.1～10質量%）を使用することができる。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0211】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下の合成例において、特に断りがなければ、比及び%は、質量比及び質量%である。

【0212】

合成例（1）樹脂（1-1）の合成

2-ノルボルニル-2-プロピルメタクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンタンメタクリレート、アダマンタンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を1mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて100℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂（1-1）を

回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 43/19/38$ であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9200、分散度は 2.1 であった。また、示差走査熱量計 (DSC) による測定を行った結果、樹脂 (1-1) のガラス転移点は 148°C であった。

【0213】

合成例 (2) 樹脂 (2-1) の合成

合成例 (1) と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂 (2-1) を得た。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 38/22/40$ であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 8330、分散度は 2.1 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (2-1) のガラス転移点は 131°C であった。

【0214】

合成例 (3) 樹脂 (3-1) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを $40/20/40$ の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール = $60/40$ に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 8 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 120°C に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール = $60/40$ の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル = $9/1$ の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (3-1) を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 36/23/41$ であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、3270、分散度は 1.5 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (3-1) のガラス転移点は 119°C であった。

【0215】

合成例 (4) 樹脂 (3-2) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレートを40/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を6mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて120℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/3-メトキシ-1-ブタノール=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(3-2)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c=36/23/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、4100、分散度は1.6であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(3-2)のガラス転移点は139℃であった。

【0216】

合成例 (5) 樹脂 (4-1) の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(4-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c=37/22/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、7760、分散度は2.3であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(4-1)のガラス転移点は133℃であった。

【0217】

合成例 (6) 樹脂 (5-1) の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(9-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c=35/27/28$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、9910、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(5-1)のガラス転移点は122℃であった。

【0218】

合成例(7) 樹脂(6-1)の合成

合成例(4)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(10-2)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 30/22/39/9$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は3890、分散度は1.6であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(6-1)のガラス転移点は134℃であった。

【0219】

合成例(8) 樹脂(7-1)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナラクトンアクリレートを20/20/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬製V-601を9mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(7-1)を回収した。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 20/20/21/39$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7980、分散度は2.3であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(7-1)のガラス転移点は155℃であった。

【0220】

合成例(9) 樹脂(7-2)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナン

ラクトンアクリレートを 20/20/20/40 の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 5 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (7-2) を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c/d = 20/20/21/39$ であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 9370、分散度は 2.2 であった。また、DSC 測定を行った結果、樹脂 (7-2) のガラス転移点は 161℃ であった。

【0221】

合成例 (10) 樹脂 (8-1) の合成

ヒドロキシテトラスクロドデカニルカルボン酸 t-ブチルエステルのアクリル酸エステル、ヒドロキシテトラスクロドデカニルカルボン酸のメタクリル酸エステル、ノルボルナンラクトンアクリレートを 44/6/50 の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450 g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 2.5 mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 80℃ に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40 の混合溶液 50 g に滴下した。滴下終了後、反応液を 2 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1 の混合溶媒 5 L に晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂 (8-1) を回収した。

^{13}C NMR から求めたポリマー組成比 (モル比) は $a/b/c = 45/7/48$ であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、10370、分散度は 2.2 であった。また、DSC 測定を行った結果

、樹脂(11-2)のガラス転移点は136℃であった。

【0222】

合成例(11)樹脂(9-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(9-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c = 45/28/27$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10180、分散度は2.3であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(9-1)のガラス転移点は144℃であった。

【0223】

合成例(12)樹脂(10-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(10-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 35/19/5/41$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7630、分散度は2.0であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(10-1)のガラス転移点は139℃であった。

【0224】

合成例(13)樹脂(11-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(11-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 37/19/39/5$ であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は7560、分散度は1.9であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(11-1)のガラス転移点は139℃であった。

【0225】

合成例(14)樹脂(12-1)の合成

合成例(1)と同様の方法で重合を行い、目的物である樹脂(12-1)を得た。

^{13}C NMRから求めたポリマー組成比(モル比)は $a/b/c/d = 39/1$

6/40/5であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は8670、分散度は2.2であった。また、DSC測定を行った結果、樹脂(12-1)のガラス転移点は147℃であった。

【0226】

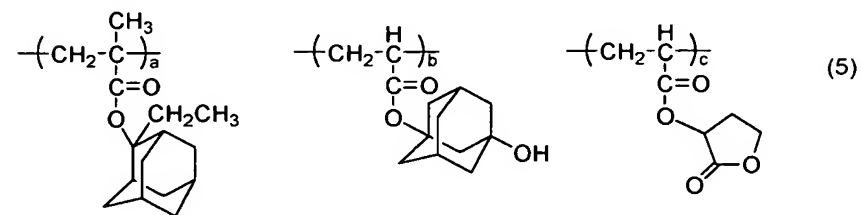
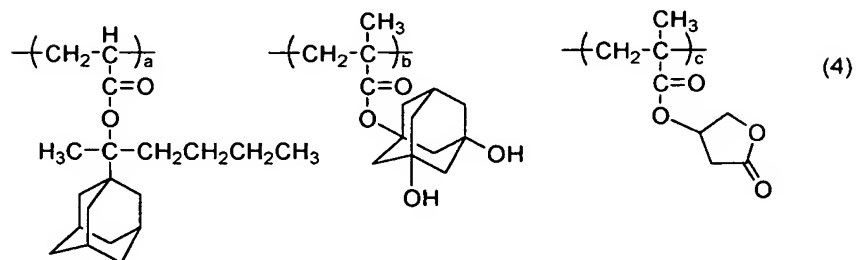
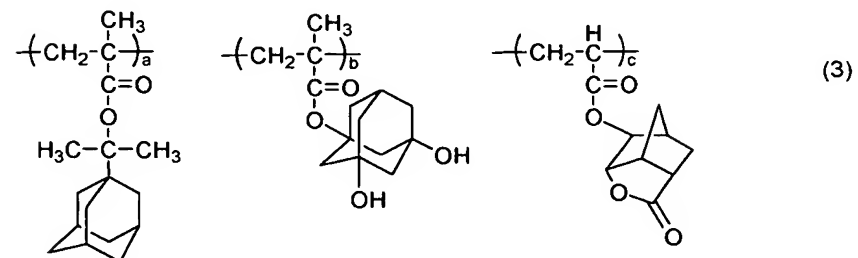
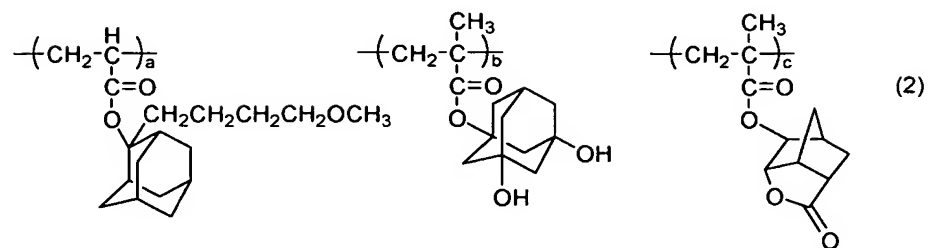
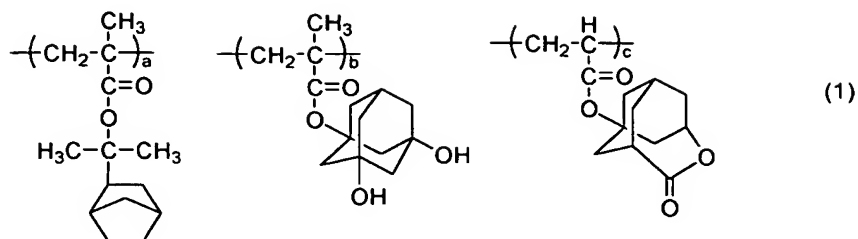
【表1】

表1

樹脂 番号	構造 式	組成比				T _g	分子量	分散度
		a	b	c	d			
1-1	1	43	19	38	—	148℃	9200	2.1
2-1	2	38	22	40	—	131℃	8330	2.1
3-1	3	36	23	41	—	119℃	3270	1.5
3-2	3	36	23	41	—	139℃	4100	1.6
4-1	4	37	22	41	—	133℃	7760	2.3
5-1	5	35	32	33	—	122℃	9910	2.2
6-1	6	30	22	39	9	134℃	3890	1.6
7-1	7	20	20	21	39	155℃	7980	2.3
7-2	7	20	20	21	39	161℃	9370	2.2
8-1	8	45	7	48	—	136℃	10370	2.2
9-1	9	45	27	28	—	144℃	10180	2.3
10-1	10	35	19	5	41	139℃	7630	2.0
11-1	11	37	19	39	5	139℃	7560	1.9
12-1	12	39	16	5	40	147℃	3670	2.2

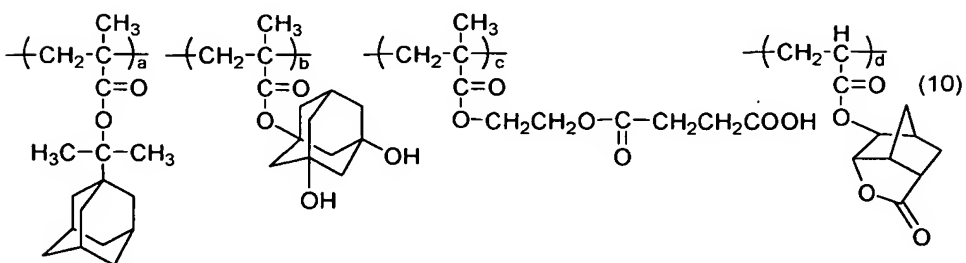
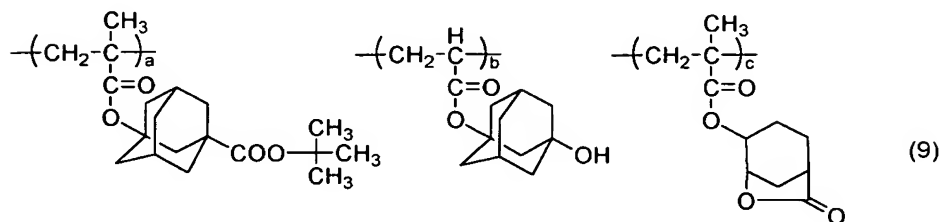
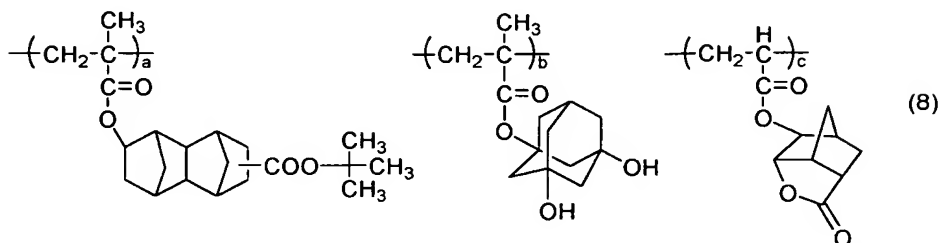
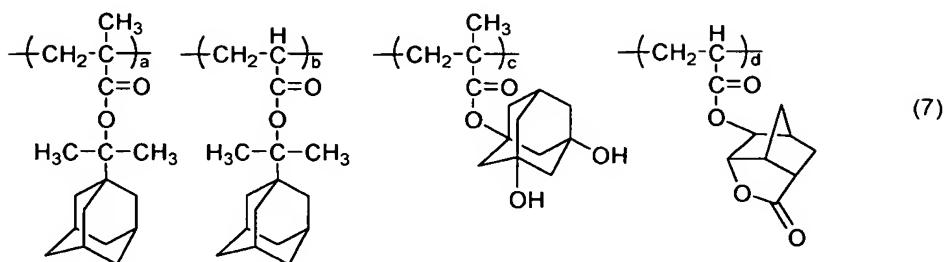
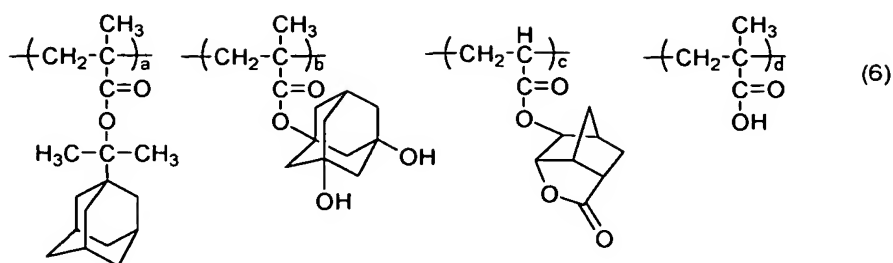
【0227】

【化 6 8】



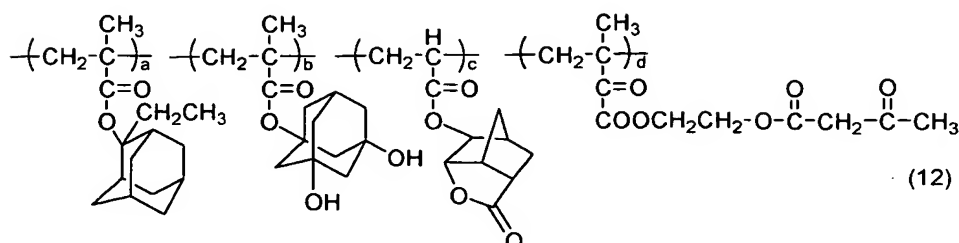
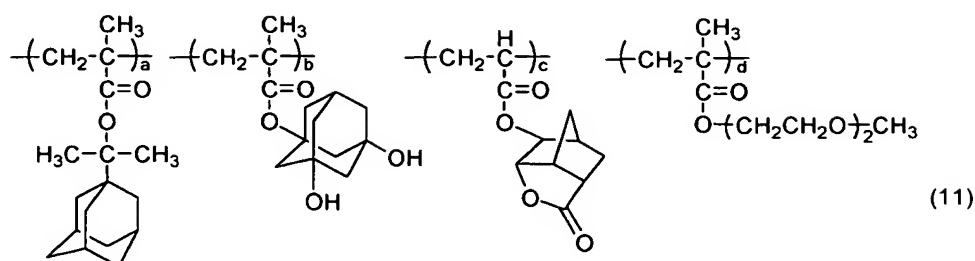
【 0 2 2 8 】

【化 6 9】



【 0 2 2 9 】

【化 7 0】



【 0 2 3 0 】

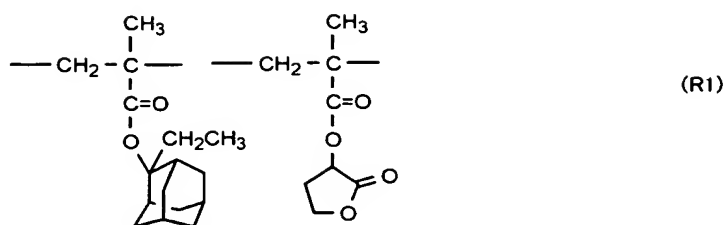
合成例 (1) 比較樹脂 (R 1) の合成

2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを55/45の割合で仕込みメチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20質量%の溶液100 mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2 mol %加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて60℃に加熱したメチルエチルケトン10 mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間加熱、再度V-65を1 mol %添加し、4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶媒3 Lに晶析、析出した白色粉体である樹脂(R1)を回収した。

C¹³NMR から求めたポリマー組成比（モル比）は 4.6 / 5.4 であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10700 であった。

【 0 2 3 1 】

【化 7 1】



【0232】

合成例 (2) 比較樹脂 (R 2) の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、2-アダマンチル-2-プロピルアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート、ノルボルナラクトンアクリレートを20/20/20/40の割合で仕込み、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40に溶解し、固形分濃度22質量%の溶液450gを調製した。この溶液に和光純薬工業(株)製V-601を3.5mol%加え、これを窒素雰囲気下、6時間かけて80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=60/40(質量比)の混合溶液50gに滴下した。滴下終了後、反応液を2時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=9/1(質量比)の混合溶媒5Lに晶析、析出した白色粉体を濾取し、目的物である樹脂(R2)を回収した。

$C^{13}NMR$ から求めたポリマー組成比(モル比)は上記のモノマーの順に対応して20/20/20/40であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は13100、分散度は2.1であった。また、DSC測定の結果、樹脂のガラス転移点は171℃であった。

【0233】

実施例1～17及び比較例1～4

(ポジ型レジスト組成物の調製と評価)

樹脂 1.03g、

光酸発生剤 0.00035mol、

含窒素塩基性化合物 1.65mg 及び

界面活性剤 全体の100ppm

を表2に示すように配合し、それぞれ固形分が11質量%になるように表2に示す溶媒に溶解した後、0.1 μ mのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～17と比較例1～4のポジ型レジスト組成物を調製した。尚、表2における各成分の複数使用の場合の比率は質量比である。

【0234】

【表2】

表2

	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	界面活性剤	溶剤
実施例 1	2-1	z3	N-1	W-1	SL-1/SL-5 =80/20
2	8-1	z33	N-4	W-2	SL-2/SL-7 =70/30
3	3-1	z33/z31 =40/60	N-3	W-3	SL-1/SL-6 =80/20
4	6-1	z44	N-7	—	SL-4/SL-6 =60/40
5	7-1	z3/SI-14 =50/50	N-1/N-3 =50/50	W-5	SL-2/SL-6 =50/50
6	12-1	SI-14	N-6	W-1	SL-1/SL-4/SL-7 =40/35/25
7	5-1	SI-39/z33 =20/80	N-7	W-2	SL-1/SL-5/SL-6 =70/15/15
8	11-1	z33/I-1 =40/60	N-8	W-3	SL-1/SL-7 =85/15
9	1-1	SI-14/z35 =20/80	N-2	W-4	SL-1/SL-6/SL-9 =60/35/5
10	1-1	z3	N-3	W-5	SL-2/SL-5 =50/50
11	6-1	z46/z22 =90/10	N-5	W-1	SL-1/SL-6/SL-8 =60/38/2
12	4-1	z33/z27 =85/15	N-6/N-2 =50/50	W-2	SL-2/SL-7/SL-9 =60/30/10
13	9-1	PAG1-12	N-4	W-3	SL-1/SL-6 =60/40
14	3-2	z28	N-6	W-4	SL-1/SL-2/SL-5 =40/40/20
15	10-1	SI-14/SI-26 =80/20	N-7	W-3/W-1 =50/50	SL-1/SL-3/SL-5 =40/30/10
16	12-1	z33	N-3	—	SL-1/SL-7/SL-8 =60/35/5
17	11-1	PAG1-13	N-8	W-4	SL-4/SL-7 =70/30
比較例 1	R1	z3	N-8	W-1	SL-1
2	7-2	z16	N-3	W-5	SL-2/SL-9 =95/5
3	12-1	z3/SI-14 =50/50	N-6	W-3	SL-1/SL-3 =80/20
4	R2	z16/z48 =40/60	N-6	—	SL-1/SL-6 =80/20

【0235】

塩基性化合物についての記号は下記を示す。

N-1： 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン
(DBN)

N-2： トリイソデシルアミン

N-3： トリオクチルアミン

N-4： トリフェニルイミダゾール

N-5： アンチピリン

N-6： N, N-ジ-n-ブチルアニリン

N-7： アダマンチルアミン

N-8： トリイソオクチルアミン

【0236】

界面活性剤についての記号は下記を示す。

W-1： メガファック F176 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素系)

W-2： メガファック R08 (大日本インキ化学工業 (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

W-3： ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製)

W-4： ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5： トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

を表す。

【0237】

溶剤についての記号は下記を示す。

SL-1： プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

SL-2： 乳酸エチル

SL-3： プロピレングリコールモノメチルエーテル

SL-4： 2-ヘプタノン

SL-5： シクロペンタノン

SL-6： シクロヘキサノン

SL-7： 2-メチルシクロヘキサノン

SL-8： プロピレンカーボネート

S L - 9 : γ - ブチロラクトン

【 0 2 3 8 】

〔パターン形成方法〕

スピncerコーターにてシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製 A R C 2 9 a を 7 8 0 オングストローム均一に塗布し、2 0 5 °C で 6 0 秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピncerコーターで塗布し 1 2 0 °C で 9 0 秒乾燥を行い 3 0 0 n m のレジスト膜を形成させた。

このレジスト膜に対し、所定のパターンのマスクを通して A r F エキシマレーザーステッパ (I S I 社製 NA = 0 . 6 0 (σ = 0 . 7 0) で露光し、露光後直ぐに 1 2 0 °C で 9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。さらに 2 . 3 8 質量 % テトラメチルンモニウムヒドロキシド水溶液で 2 3 °C で 6 0 秒間現像し、3 0 秒間純水にてリンスした後、乾燥し、パターンを得た。

【 0 2 3 9 】

〔ラインエッジラフネス (L E R) 〕

1 3 0 n m の孤立トレンチパターンの長手方向のエッジ 5 μ m の範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長 S E M ((株) 日立製作所製 S - 8 8 4 0) により 5 0 ポイント測定し、標準偏差 (σ) を求め、3 σ (n m) を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【 0 2 4 0 】

〔デフォーカスラチチュード (D O F) 〕

1 3 0 n m のラインパターン (ライン : スペース = 1 : 1) 、1 3 0 n m の孤立ライン (ライン : スペース = 1 : 1 0) 、1 3 0 n m の孤立トレンチパターンについて、焦点変動許容幅を求め、すべてにおいて許容できる共通の焦点変動幅 (μ m) を求めた。

結果を表 3 に示した。

【 0 2 4 1 】

【表 3】

表 3

	L E R	D O F
実施例 1	8.2	0.30
2	9.8	0.25
3	6.9	0.35
4	9.8	0.35
5	8.0	0.35
6	10.0	0.25
7	8.6	0.30
8	8.4	0.30
9	6.2	0.40
10	8.6	0.30
11	5.8	0.40
12	9.3	0.25
13	10.0	0.25
14	10.3	0.25
15	7.8	0.30
16	10.2	0.25
17	9.1	0.25
比較例 1	13.5	0.15
2	14.0	0.15
3	12.4	0.15
4	13.2	0.10

【0242】

表3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、エッジラフネスが小さく、デフォーカスラチチュードが大きい、良好な性能を有することがわかる。

【0243】

【発明の効果】

本発明により、エッジラフネスが小さく、デフォーカスラチチュードが大きく種々のパターンに対応できる良好な性能を有するポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微細パターンの形成においても、ラインエッジラフネスが小さく、疎又は密パターン、ライン又はトレンチパターンなど種々のパターンにおいてもデフォーカスラチチュードが広いポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 少なくとも一つのアクリル酸エステル誘導体の繰り返し単位を含有し、ラクトン構造を有する繰り返し単位、及び、水酸基を有するアダマンタン構造を有する繰り返し単位を含有する、ガラス転移温度が70～150℃である酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、

(C) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、乳酸アルキル及び直鎖ケトンから選ばれる少なくとも一つと環状ケトンを含有する有機溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 9 0 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社